

Université de POITIERS

Faculté de Médecine et de Pharmacie

ANNEE 2018

Thèse n°

THESE
POUR LE DIPLOME D'ETAT
DE DOCTEUR EN PHARMACIE
(arrêté du 17 juillet 1987)

présentée et soutenue publiquement
le 3 Juillet 2018 à POITIERS
par Mademoiselle DEVYS Camille
17 Juillet 1989

Falsifications des huiles essentielles

Composition du jury :

Président : Monsieur le Professeur FAUCONNEAU Bernard

Membres : Madame WAHL Anne, Maître de conférences
Madame CORNUAULT Maria, Docteur en Pharmacie

Directeur de thèse : Madame WAHL Anne

Université de POITIERS

Faculté de Médecine et de Pharmacie

ANNEE 2018

Thèse n°

THESE
POUR LE DIPLOME D'ETAT
DE DOCTEUR EN PHARMACIE
(arrêté du 17 juillet 1987)

présentée et soutenue publiquement
le 3 Juillet 2018 à POITIERS
par Mademoiselle DEVYS Camille
17 Juillet 1989

Falsifications des huiles essentielles

Composition du jury :

Président : Monsieur le Professeur FAUCONNEAU Bernard

Membres : Madame WAHL Anne, Maître de conférences
Madame CORNUAULT Maria, Docteur en Pharmacie

Directeur de thèse : Madame WAHL Anne



PHARMACIE

Professeurs

- CARATO Pascal, Chimie Thérapeutique
- COUET William, Pharmacie Clinique
- DUPUIS Antoine, Pharmacie Clinique
- FAUCONNEAU Bernard, Toxicologie
- GUILLARD Jérôme, Pharmaco chimie
- IMBERT Christine, Parasitologie
- MARCHAND Sandrine, Pharmacocinétique
- OLIVIER Jean Christophe, Galénique
- PAGE Gylène, Biologie Cellulaire
- RABOUAN Sylvie, Chimie Physique, Chimie Analytique
- SARROUILHE Denis, Physiologie
- SEGUIN François, Biophysique, Biomathématiques

Maîtres de Conférences

- BARRA Anne, Immunologie-Hématologie
- BARRIER Laurence, Biochimie
- BODET Charles, Bactériologie (HDR)
- BON Delphine, Biophysique
- BRILLAULT Julien, Pharmacologie
- BUYCK Julien, Microbiologie
- CHARVET Caroline, Physiologie
- DEBORDE Marie, Sciences Physico-Chimiques
- DEJEAN Catherine, Pharmacologie
- DELAGE Jacques, Biomathématiques, Biophysique
- FAVOT Laure, Biologie Cellulaire et Moléculaire
- GIRARDOT Marion, pharmacognosie, botanique, biodiversité végétale
- GREGOIRE Nicolas, Pharmacologie (HDR)
- HUSSAIN Didja, Pharmacie Galénique (HDR)
- INGRAND Sabrina, Toxicologie
- MARIVINGT-MOUNIR Cécile Pharmaco chimie

- PAIN Stéphanie, Toxicologie (HDR)
- RAGOT Stéphanie, Santé Publique (HDR)
- RIOUX BILAN Agnès, Biochimie
- TEWES Frédéric, Chimie et Pharmaco chimie
- THEVENOT Sarah, Hygiène et Santé publique
- THOREAU Vincent, Biologie Cellulaire
- WAHL Anne, Pharmaco chimie, Produits naturels

AHU

- BINSON Guillaume

PAST - Maître de Conférences Associé

- DELOFFRE Clément, Pharmacien
- HOUNKANLIN Lydwine, Pharmacien

Professeur 2nd degré

- DEBAIL Didier

Maître de Langue - Anglais

- SIMMONDS Kévin

Poste d'ATER

- JUIN Camille

Poste de Doctorant

- BERNARD Clément
- DOUMAS Manon

REMERCIEMENTS

Merci, tout d'abord à vous, Monsieur Fauconneau, d'avoir accepté de présider mon jury.

Merci Madame Wahl, de m'avoir aidé à confectionner ce travail durant toutes ces années. Merci pour les nombreuses corrections mais aussi pour les conversations autour des huiles essentielles. J'espère que votre français n'a pas trop de séquelles.

Merci Maria, d'avoir accepté d'être dans mon jury. Merci pour ton soutien durant toutes ces années. On a formé un beau duo de choc.

Merci Monsieur Bellenot, de l'ITEIPMAI, sans qui cette thèse n'aurait sûrement jamais vu le jour.

Merci Kirikou, sans qui je n'aurai jamais eu l'idée de ce sujet.

Merci à mes différents maîtres de stage, collègues et patrons pour leur confiance et le partage de leurs expériences.

Merci pour toutes les personnes que j'ai rencontrées par l'associatif ou la pharmacie et avec qui j'ai passé d'agréables moments. Je ne peux pas tous vous citer mais je ne vous oublie pas.

Merci Justine, Louise et Élise pour ces deux dernières années de pharma passées ensemble.

Merci Julie pour les japonais et les bons moments qui les ont accompagnés.

Merci Alex pleins d'aventures et de rencontres à tes côtés.

Merci Zell, pour tous les bons moments passés ensemble.

Merci Lina pour ta folie.

Merci Mimi oups pardon, Mimille.

Merci Diane, ma pitchounette, t'auras réussi à tout finir avant moi ! Je suis fière de toi.

Merci Vincent, c'est gentil d'avoir sacrifié ta thèse afin que je soutienne avant toi. Ça me touche beaucoup.

Merci Tomtom, sans GPS je me serais sûrement perdue.

Merci Laurent pour tous ces grands moments qu'ils soient philosophiques ou éthanologiques.

Merci Julie, ma petite pioupiou du tutorat devenue grande.

Merci à la mimolette et LA mascarpone pour leur mauvaise ambiance.

Merci Fanny pour ce magnifique sourire à l'arrêt de bus.

Merci à mes 3 mamans et mes 2 papas, d'avoir toujours été là, un soutien sans faille.

Merci Papa. Merci Maman. Aucune colonie de vacances mais un soutien sans faille et aucune crise cardiaque malgré les nombreux rebondissements. Merci pour toutes les petites attentions : les parties de Memory la veille du concours, pour les petites boîtes toujours meilleures les unes que les autres et bien d'autres encore.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	10
1 GÉNÉRALITÉS SUR LES HE.....	11
1.1 UN PRODUIT DE « COMPOSITION COMPLEXE ».....	11
1.1.1 Un produit naturel ?	11
1.1.2 L'importance du totum.....	14
1.2 IMPORTANCE DE L'ORIGINE DE LA PLANTE.....	17
1.2.1 Comment caractériser l'origine de la plante.....	17
1.2.1.1 La famille botanique.....	17
1.2.1.2 La nomenclature binomiale.....	18
1.2.1.3 La sous-espèce.....	18
1.2.1.4 Variété, cultivar et hybride.....	19
1.2.1.5 L'organe producteur.....	20
1.2.1.6 La spécificité biochimique.....	22
1.2.1.7 L'origine géographique.....	23
1.2.1.8 Le mode de culture.....	25
1.3 TECHNIQUES D'EXTRACTION DES HE.....	27
1.3.1 L'état de la drogue.....	27
1.3.2 Techniques d'extraction.....	28
1.3.2.1 Entraînement à la vapeur d'eau.....	28
1.3.2.1.1 L'entraînement par passage de vapeur d'eau.....	29
1.3.2.1.1.1 Le corps de chauffe.....	29
1.3.2.1.1.2 L'alambic.....	30
1.3.2.1.1.3 Le col de cygne.....	31
1.3.2.1.1.4 Le condenseur.....	31
1.3.2.1.1.5 Le vase florentin.....	31
1.3.2.1.1.6 La distillation continue.....	32
1.3.2.1.1.7 Appareil de distillation mobile.....	33
1.3.2.1.2 L'hydrodistillation simple.....	33
1.3.2.2 Distillation sèche.....	34
1.3.2.3 Expression à froid.....	34
1.3.2.4 Nouvelles méthodes.....	37

1.3.2.5 Traitements ultérieurs et stockage des HE.....	37
1.3.3 L'art de la distillation.....	37
1.3.4 Caractéristiques des HE.....	38
1.3.5 Le rendement.....	39
<u>2 MÉTHODES DE FALSIFICATION.....</u>	<u>41</u>
2.1 PROCÉDÉS UTILISÉS.....	41
2.1.1 Addition de matières premières simples.....	41
2.1.1.1 L'eau.....	41
2.1.1.2 L'éthanol.....	42
2.1.1.3 Les corps gras.....	42
2.1.1.3.1 Huiles végétales.....	42
2.1.1.3.2 Huiles minérales.....	43
2.1.1.3.3 Solvants de parfumerie.....	43
2.1.1.3.3.1 Le benzoate de benzyle.....	43
2.1.1.3.3.2 Le DEGME.....	44
2.1.2 Ajout d'HE moins chères.....	44
2.1.3 Addition de produits synthétiques.....	45
2.1.3.1 Pour corriger un écart d'analyse.....	45
2.1.3.2 Pour faire passer une HE pour une autre.....	46
2.1.4 Ajout de composants naturels aux HE.....	47
2.1.5 Addition de matières premières aromatiques : correcteur d'odeur.....	47
2.1.6 Ajout d'huiles «non biologiques » aux huiles certifiées « biologiques ».....	48
2.1.7 Faire passer une huile essentielle pour une autre.....	48
2.1.8 Utilisation d'un autre organe de la plante.....	49
2.1.9 HE synthétiques (totalement reconstituées).....	49
2.2 EXEMPLES D'HE FALSIFIÉES.....	50
2.2.1 Exemple de l'HE de Santal blanc des Indes.....	50
2.2.2 Exemple de l'HE de Néoli.....	51
2.2.3 Exemple de l'HE de Bergamote d'Italie.....	52
2.2.4 Exemple de l'HE de Rose.....	52
2.2.5 Exemple de l'HE de Géranium.....	53
<u>3 TECHNIQUES DE DÉTECTION DES FALSIFICATIONS.....</u>	<u>56</u>
3.1 TECHNIQUES DE LABORATOIRE.....	56

3.1.1 Odeur et saveur.....	56
3.1.2 Viscosité – Méthode au tube capillaire.....	57
3.1.3 Densitométrie.....	58
3.1.4 Résidu d'évaporation.....	59
3.1.5 Point de congélation.....	60
3.1.6 Pouvoir rotatoire.....	61
3.1.7 Indice de réfraction.....	62
3.1.8 Indice d'acide.....	63
3.1.9 Indice de peroxyde.....	63
3.1.10 Indice d'ester avant et après acétylation et évaluation des teneurs en alcools libres et en alcools totaux.....	63
3.1.11 Détermination de la teneur en eau.....	64
3.1.12 Spectrométrie infrarouge.....	64
3.1.13 Les chromatographies.....	64
3.1.13.1 Chromatographie sur couche mince.....	65
3.1.13.2 Chromatographie en phase gazeuse.....	65
3.2 TECHNIQUES POUVANT ÊTRE MISES EN PLACE À L'OFFICINE.....	68
3.2.1 Vérification de la dénomination de l'huile essentielle.....	68
3.2.2 Labels.....	69
3.2.2.1 Labels BIO.....	69
3.2.2.2 Autres labels.....	73
3.2.3 Analyse organoleptique.....	76
3.2.4 Test d'évaporation.....	76
3.2.5 Recherche de la présence d'eau.....	76
3.2.6 Miscibilité à l'éthanol.....	77
3.2.7 Analyse des données apportées par le laboratoire.....	77
<u>CONCLUSION.....</u>	<u>79</u>
<u>LISTE DES ABRÉVIATIONS.....</u>	<u>80</u>
<u>BIBLIOGRAPHIE.....</u>	<u>81</u>
<u>RÉSUMÉ.....</u>	<u>86</u>
<u>SERMENT DE GALIEN.....</u>	<u>87</u>

INDEX DES FIGURES

Figure 1: Biosynthèse du chamazulène (70).....	13
Figure 2: Dégradation de l'hydrate de sabinène au cours de l'hydrodistillation (71).....	13
Figure 3: Variations de la composition de l'HE de Thym vulgaire en fonction des conditions de culture (72).....	22
Figure 4: Profils chromatographiques de l'HE d'Immortelle (73).....	24
Figure 5: Procédé de distillation à la vapeur d'eau (57).....	29
Figure 6: Schéma d'un alambic continu selon Biolandes (29).....	32
Figure 7: Alambic mobile (74).....	33
Figure 8: Procédé d'hydrodistillation (74).....	34
Figure 9: Schéma d'une sfumatrice (29).....	35
Figure 10: Schéma d'une pellatrice (29).....	35
Figure 11: Schéma de principe de l'extracteur FMC (32).....	36
Figure 12: Transestérification des acides gras végétaux (75).....	42
Figure 13: Formule du benzoate de benzyle (76).....	43
Figure 14: Nérol, isomère cis (77).....	46
Figure 15: Géraniol isomère trans (78).....	46
Figure 16: Analyse comparative de deux HE de Santal des Indes (29).....	50
Figure 17: Analyse comparative de deux essences de Bergamote d'Italie (29).....	52
Figure 18: Viscosimètre d'Ostwald (79).....	57
Figure 19: Schéma d'un densitomètre.....	58
Figure 20: Schéma d'un pycnomètre.....	59
Figure 21: Appareil pour la détermination du point de solidification (50).....	60
Figure 22: Schéma du fonctionnement d'un polarimètre.....	61
Figure 23: Schéma du principe de fonctionnement d'un réfractomètre.....	62
Figure 24: Chromatogramme d'une HE de lavandin obtenu sur colonne chirale (29).....	67
Figure 25: Logo AB (à gauche) et communautaire (à droite) de l'Agriculture Biologique (55).....	69
Figure 26: Logo Nature & Progrès (58).....	71
Figure 27: Logo du label DEMETER (59).....	71
Figure 28: Logo du label BioCohérence (80).....	72
Figure 29: Logo du syndicat des simples (81).....	72
Figure 30: Logo du label HEBBD (82).....	73
Figure 31: Logo du label HECT (64).....	74
Figure 32: Logo du label EOBBB (62).....	75

INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1: Principaux composants des HE de Cannelle de Ceylan écorce et feuilles.....	49
Tableau 2: Comparaison des données botaniques et physiques de l'HE de Géranium du laboratoire A par rapport à la norme AFNOR.....	54
Tableau 3: Comparaison entre la CPG de l'HE de Géranium du laboratoire A et la norme AFNOR	55

INTRODUCTION

Les huiles essentielles (HE) sont de plus en plus utilisées. Il n'y a pas un magazine grand public qui n'aborde les bienfaits de l'aromathérapie dans ses pages, pas une pharmacie qui ne possède un rayon d'HE. Les HE sont très prisées du grand public pour purifier l'air ambiant, parfumer le linge, éloigner les parasites, favoriser la détente, voire même soulager les « bobos » de la vie courante. Ces HE ont des applications thérapeutiques et en particulier elles sont actuellement les meilleures candidates pour participer à la lutte contre les résistances des bactéries en infectiologie. Elles sont utilisées aussi bien en diffusion, en dilution dans un bain, par voie orale qu'appliquées sur la peau ou en inhalation. Elles sont omniprésentes dans notre vie de tous les jours.

La production d'HE, dans le monde, est estimée à 110 000 tonnes, réparties pour près de 90% (1) entre l'essence d'Orange, *Citrus sinensis*, sous produit de la production de jus d'orange, l'HE de Menthe des champs, *Mentha arvensis*, et l'essence de Citron, *Citrus limonum* (1).

L'évolution du marché des HE est en croissance, 16% entre 2015 et 2016 (2). Les 5 premiers fournisseurs français ont vu leur chiffre d'affaire augmenter de 20% par an depuis 2009 (1). Un marché avec une telle croissance attire les vocations, mais on ne s'improvise pas distillateur d'HE. La fabrication des HE nécessite un savoir faire.

Les HE sont utilisées dans de nombreux domaines. Elles entrent dans la composition de produits d'hygiène, des lessives, des biocides. Elles sont employées comme arômes dans l'alimentation, comme engrais naturel mais aussi en médecine naturelle.

En pharmacie, l'aromathérapie représente 2% (2) de l'utilisation des HE, soit 174,5 millions d'euros de chiffre d'affaires. Environ les 2/3 des HE sont vendues dans des complexes (capsules, sprays, complexes pour la diffusion ...) (1).

Le monde des HE est un milieu assez fermé, comme une grande famille, mais la rumeur laisse entendre que la France exporte 100 fois plus d'HE qu'elle n'en produit (3). Certaines HE sont par conséquent altérées, dénaturées dans le but de tromper, c'est-à-dire falsifiées.

Les falsifications peuvent être très sophistiquées et l'on peut se dire que sans l'avis d'un expert et d'analyses pointues la détection est impossible mais nous allons voir que certains points peuvent éveiller la suspicion. Dans un premier temps, demandons-nous ce qu'est une HE et de quelle manière elle est obtenue.

1 GÉNÉRALITÉS SUR LES HE

Qu'est-ce qu'une HE ? Avant de s'intéresser aux détails des méthodes de falsification et aux mesures pour les détecter, il est nécessaire de définir précisément ce qu'est une HE. Pour cela nous pouvons nous appuyer sur la description de la Pharmacopée Européenne VIII^e édition, ouvrage de référence : un « *produit odorant, généralement de composition complexe, obtenu à partir d'une matière première végétale botaniquement définie, soit par entraînement à la vapeur, soit par distillation sèche, soit par un procédé mécanique approprié sans chauffage. L'huile essentielle est le plus souvent séparée de la phase aqueuse par un procédé physique n'entraînant pas de changement significatif de sa composition.* »

Dans ce premier chapitre, nous aborderons chacune de ces trois notions et en particulier, nous chercherons à comprendre en quoi elles impactent la qualité des huiles.

1.1 UN PRODUIT DE « COMPOSITION COMPLEXE »

Une HE n'est pas constituée d'une molécule unique mais d'un mélange de nombreux composés. Par ailleurs, contrairement aux idées reçues, une HE, bien qu'issue du végétal, n'est pas un produit naturel à proprement dit. Elle subit des modifications chimiques. Ces modifications ainsi que la totalité des composés sont nécessaires pour une action efficace et totale de l'HE.

1.1.1 UN PRODUIT NATUREL ?

Tout d'abord, définissons la notion de produit naturel. D'après la réglementation REACH¹, « *Une substance naturelle est une substance présente telle quelle dans la nature et non traitée, ou alors traitée uniquement et directement par des moyens physiques (mécaniques, gravitationnels), ou indirectement avec de l'eau (dissolution, flottation, extraction, distillation à la vapeur, ou par chauffage pour éliminer l'eau) ou extraite de l'air par un quelconque moyen.*

¹ Registration, Evaluation and Authorisation of CHemicals (en français : système d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des substances chimiques)

Cette définition implique que la substance ne doit pas être modifiée chimiquement, c'est-à-dire que la structure moléculaire de la substance doit demeurer inchangée indépendamment du procédé » (4).

Une HE est issue d'une ou plusieurs parties du matériel végétal d'une plante. Cependant, l'essence d'origine est modifiée au cours de la distillation. Ainsi, on distingue l'**Essence**, sécrétée naturellement et contenue dans les poches à essences de la plante, de l'**Huile Essentielle**, phase lipophile de l'essence, obtenue à la suite d'une distillation à la vapeur d'eau ou sèche. En effet, lors de l'extraction se forment des artefacts², par oxydation, isomérisation ou encore hydrolyse. Une HE contient donc des produits issus de la distillation, qui n'existent pas tels quels dans la nature. Au contraire, certains composés peuvent également être perdus. Les molécules fortement hydrophiles ont plus d'affinité pour la phase aqueuse. Cette eau est appelée **eau distillée aromatique**, **hydrolat** ou encore **eau florale** lorsqu'il s'agit d'une extraction à base de fleurs.

Notons qu'il existe une ambiguïté autour du terme essence. Il est utilisé par l'AFNOR³, pour qualifier les extraits obtenus par des méthodes n'entraînant pas de modification de la composition (6), telle que la technique d'expression décrite au paragraphe 1.3.2.3, alors que la Pharmacopée Européenne VIII^e édition utilise le terme d'HE.

Nous suivrons, ici, l'AFNOR. Ainsi le terme « essence » sera utilisé pour qualifier l'essence de la plante et les produits obtenus par une méthode d'extraction par expression et le terme HE fera uniquement référence aux produits issus de la distillation par la vapeur d'eau.

La distinction entre essence et HE peut s'illustrer au travers des exemples de l'HE de Matricaire et de la Marjolaine à coquille.

2 Phénomène d'origine artificielle ou accidentelle, rencontré au cours d'une observation ou d'une expérience (5)

3 Association Française de NORmalisation

Exemple de l'HE de Matricaire aussi appelée HE de Camomille allemande.

Le chamazulène donne sa couleur bleue à l'HE de Matricaire, *Chamomilla recutita*

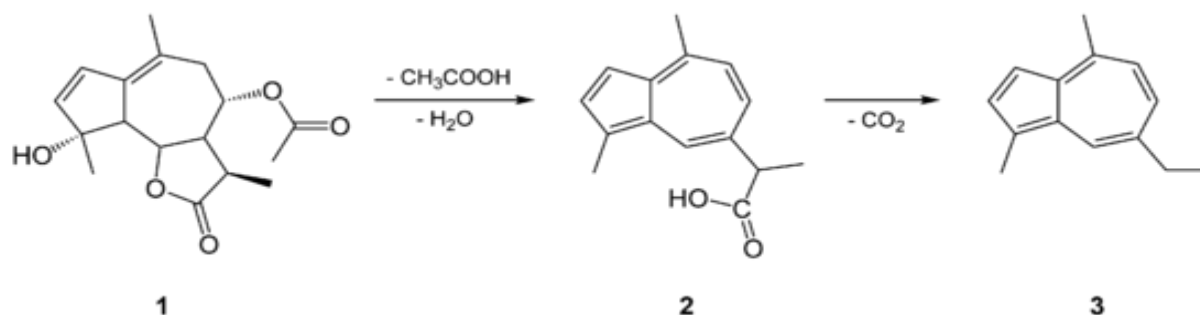


Figure 1: Biosynthèse du chamazulène (70)

1 = Matricine, 2 = Acide carboxylique du chamazulène, 3 = Chamazulène

La matricine (figure 1) contenue dans la Matricaire, se transforme sous l'effet de la chaleur lors de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau en l'acide carboxylique du chamazulène. Celui-ci n'étant pas stable aux températures d'extraction, il y a une décarboxylation pour donner le chamazulène. L'HE de Camomille allemande contient donc très peu de matricine et une part importante de chamazulène contrairement à l'essence de la plante.

Exemple de l'HE de Marjolaine à coquilles

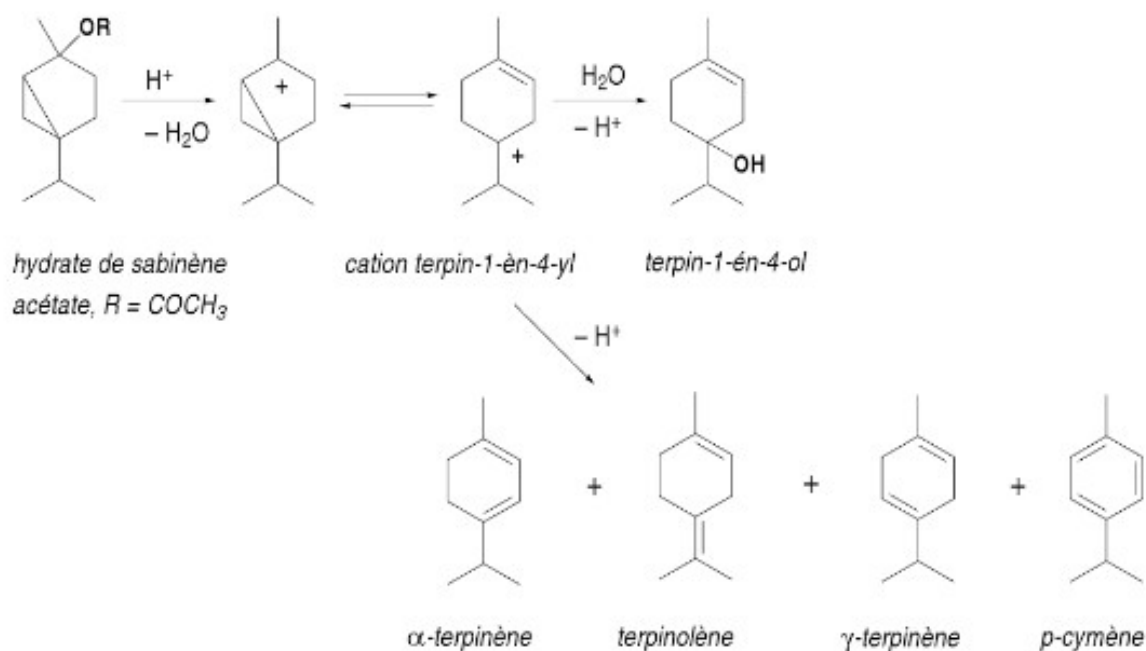


Figure 2: Dégradation de l'hydrate de sabinène au cours de l'hydrodistillation (71)

De même, pour l'HE de Marjolaine à coquilles, *Origanum majorana*, l'acétate de 4-méthyl-1-propan-1-yl-4-bicyclo[3.1.0]hexanyl contenu dans la plante se transforme, sous l'effet de la chaleur de la distillation, très majoritairement en terpin-1-ène-4-ol (figure 2). Contrairement à la réaction ayant lieu dans la matricaire, ici, bien que le terpin-1-ène-4-ol soit fortement majoritaire, plusieurs produits sont formés.

Ainsi, la composition d'une HE ne correspond pas toujours exactement à celle de l'essence de la plante. Le résultat de la distillation est un mélange de molécules présentes dans l'essence et de molécules hémisynthétiques dérivées de cette même essence. L'ensemble de ces molécules constitue le *totum*.

1.1.2 L'IMPORTANCE DU TOTUM

La répartition en concentration des différentes molécules n'est pas homogène, certaines sont majoritaires, tandis que d'autres ne sont présentes qu'à l'état de traces. L'activité d'une HE ne se limite pas pour autant à celle des molécules majoritaires. Il ne faut pas sous-estimer l'impact des molécules de plus faible concentration. Le totum, c'est-à-dire le tout est donc nécessaire.

L'action du totum peut être résumée par la phrase d'Avicenne (980-1037) « le tout est plus grand que la somme des parties ». L'activité du totum est donc la résultante de la synergie des molécules constituant l'HE (7).

Prenons l'exemple de l'essence de Pamplemousse, *Citrus paradisi*. Elle contient majoritairement du (+)-limonène. Cependant, son odeur très caractéristique vient d'une toute autre molécule, le 1-p-menthène-8-thiol dont la concentration dans le mélange est inférieure à 1 ppb⁴ (8).

Dans l'HE de Lavande officinale, *Lavandula angustifolia*, la présence du totum entraîne une modulation « positive » de l'activité thérapeutique. Ainsi, la synergie entre l'action neurotonique du linalol et les actions antispasmodique et calmante de l'acétate de linalyle donnent à l'HE son activité de rééquilibrante nerveuse (7).

4 Ppb, de l'anglais « part per billion » signifie partie par milliard en français et représente ainsi un rapport de 1/10⁹ soit un microgramme par kilogramme.

D'autre part, dans l'essence de Citron, *Citrus limon*, le δ -limonène et l' α -pinène temporisent l'activité irritante et sensibilisante du citral sur les muqueuses et sur la peau. Donc, ici, il y a une action antagoniste par suppression d'un effet indésirable (7).

Ainsi, l'activité d'une HE est liée au totum. Elle est la conséquence d'un équilibre fragile entre toutes les molécules de la composition. Et, de même que la suppression d'un produit minoritaire peut modifier l'activité d'une HE, l'ajout d'un autre produit, naturel ou synthétique, peut également altérer cet équilibre.

L'importance du totum pour l'activité des HE est prise en compte par certains fabricants. Pour cela, ils ont créé à travers l'INSA⁵, le label HEBBD⁶. Ce label définit les HE comme devant être :

- **100% naturelles** : elles doivent provenir uniquement de végétaux. Elles ne doivent pas être dénaturées par des molécules synthétiques, des agents émulsifiants ou des diluants issus du pétrole entre autres.
- **100% pures** : elles ne doivent pas être mélangées à d'autres substances, même si elles sont naturelles, comme des huiles végétales ou d'autres HE.
- **100% totales** : elles doivent être complètes, non rectifiées et non assemblées, c'est-à-dire qu'elles n'ont pas subi de traitement ultérieur tel qu'une décoloration, une peroxydation ou encore une déterpénation.

Cependant, il arrive que des composés contenus dans l'HE soient délétères pour l'utilisateur. C'est le cas de l'essence de Bergamote, *Citrus aurantium ssp bergamia*. Longtemps utilisée par la marque Bergasol[®] pour favoriser l'apparition du bronzage, la présence de bergaptène rend l'essence photosensibilisante et favorise l'apparition de mélanomes. Pour ces raisons, la commission européenne a interdit la vente des crèmes solaires et des produits bronzant de la gamme Bergaderm[®] en 1995 (9). Aujourd'hui, certaines essences de Bergamote sont vendues privées de bergaptène pour éviter les effets indésirables.

5 Institut de Normalisation Scientifique d'Aromatologie

6 Huile Essentielle Botaniquement et Biochimiquement Définie

La Pharmacopée Européenne VIII^e édition rejoint cet aspect en abordant les traitements pouvant être appliqués aux HE. On obtient ainsi des HE non totales.

« Les HE peuvent subir un traitement ultérieur approprié ; Elles peuvent être commercialement dénommées comme étant déterpénée, désesquiterpénée, rectifiée ou privée de « x ».

- ***L'HE déterpénée** est une HE privée, partiellement ou totalement, des hydrocarbures monoterpéniques.*
- ***L'HE déterpénée et désesquiterpénée** est une HE privée, partiellement ou totalement, des hydrocarbures mono-et sesquiterpéniques.*
- ***L'HE rectifiée** est une HE qui a subi une distillation fractionnée dans le but de supprimer certains constituants ou d'en modifier la teneur.*
- ***L'HE privée de « x »** est une HE qui a subi une élimination partielle ou complète d'un ou de plusieurs constituants. »*

Notons, qu'il n'est pas fait mention de ces traitements ultérieurs dans la Pharmacopée française.

Dans tous les cas, le fait que l'HE ait subi un traitement doit être écrit clairement sur l'étiquetage du produit.

Une HE ayant subi un traitement ultérieur ne peut pas prétendre à une qualité pharmaceutique car le totum n'est pas présent.

Ainsi, lors de son extraction, l'essence contenue dans le végétal subit des modifications chimiques. C'est l'ensemble complexe de molécules ainsi obtenues, formant le totum, qui définit une HE et conditionne son activité. La composition de ce dernier est déterminée à la fois par le végétal d'origine mais aussi par le mode d'extraction utilisé. Il importe de les définir précisément.

1.2 IMPORTANCE DE L'ORIGINE DE LA PLANTE

La composition de l'HE dépend principalement de la plante dont elle est issue. Cette composition varie suivant le taxon du végétal, et au sein même d'une même espèce, suivant l'origine géographique, les conditions climatiques, la composition du sol, l'origine sauvage ou non. Par ailleurs, l'organe de la plante utilisée et sa maturité ont aussi un impact fort.

Une mauvaise identification de la plante conduira à un produit final non conforme. Il est donc primordial d'identifier correctement les plantes utilisées, d'avoir une « *matière première végétale définie* ».

1.2.1 COMMENT CARACTÉRISER L'ORIGINE DE LA PLANTE

La caractérisation de la plante s'effectue à la manière d'un entonnoir, plus on avance dans l'identification plus les critères sont précis et nombreux. Pour certaines plantes, seule la nomenclature binomiale est nécessaire, pour d'autres il faut détailler jusqu'à la spécificité biochimique. Cette spécificité varie elle-même en fonction des conditions de développement mais nous l'aborderons ultérieurement, commençons tout d'abord par le haut de l'entonnoir en évoquant la famille botanique.

1.2.1.1 LA FAMILLE BOTANIQUE

Exemple du Cèdre blanc

Les plantes sont, en premier, caractérisées par leur **famille botanique**. Celle-ci regroupe des plantes ayant des caractéristiques communes mais uniquement visuelles. Deux plantes d'une même famille botanique peuvent avoir des compositions très différentes.

Un exemple parlant est celui du Cèdre blanc aussi appelé Cèdre du Canada. Naturellement on le rapprocherait de la famille des Pinacées mais en réalité il appartient à la famille des Cupressacées car c'est un thuya (*Thuya occidentalis*). Il est riche en thuyone, qui est une cétone neurotoxique. En France, sa vente est réservée aux pharmaciens, à cause de sa toxicité importante. La seule précision de la famille permet facilement d'éviter les confusions.

La famille botanique seule n'est pas suffisante pour caractériser une plante. En complément, on utilise la nomenclature binomiale qui est plus précise. Elle a été créée en partie par Linné au cours du XVIIIe siècle et permet l'utilisation d'un langage commun et universel pour nommer les plantes.

1.2.1.2 LA NOMENCLATURE BINOMIALE

Exemple des Lamiacées

La **nomenclature binomiale** est utilisée car l'utilisation des noms communs peut être ambiguë.

Dans la famille des Lamiacées, la Mélisse officinale, *Melissa officinalis*, et la Menthe poivrée, *Mentha x piperita*, ont deux compositions très différentes. La Mélisse contient principalement des sesquiterpènes comme le β -caryophyllène, le germacrène D et des aldéhydes dont le néral et le citral. Elle est très efficace au niveau cardiaque comme calmante, Paracelse l'a qualifiée de « meilleure essence du coeur » (8), alors que la menthe est tonique et stimulante aussi bien au niveau digestif que général par sa forte concentration en menthol (32-49%) et en menthone (13-28%) (10).

La dénomination binomiale se compose du nom de genre suivi de l'espèce de la plante. La nomenclature binomiale étant internationale, elle est en latin.

La nomenclature binomiale peut être suffisante pour certaines plantes mais d'autres possèdent beaucoup de caractères proches nécessitant la définition, notamment d'une sous-espèce.

1.2.1.3 LA SOUS-ESPÈCE

Exemple du *Citrus aurantium*

Une même plante évolue différemment selon son environnement. La localisation géographique, l'altitude, le climat ainsi que la nature du sol, la poussent à évoluer et à modifier son matériel génétique. Afin de simplifier la phylogénétique, des **sous-espèces** sont définies pour classer les différences présentes au sein d'une même espèce.

Ainsi il est nécessaire de notifier la sous-espèce, par exemple pour le *Citrus aurantium* qui a 3 sous-espèces :

- *Citrus aurantium* ssp *amara* : le Bigaradier ou Oranger amer a des utilisations qui diffèrent selon l'organe de la plante distillée. Nous l'aborderons au paragraphe 1.2.1.5 .
- *Citrus aurantium* ssp *bergamia* : son nom usuel est la Bergamote. L'essence de Bergamote, extraite des zestes, est riche en limonène (19-45% (11)) et en acétate de linalyle (15-36% (11)). Elle est utilisée pour les insomnies de l'enfant (8) mais également en dermatologie dans les problèmes de peau, de type acné, eczéma ou encore psoriasis (12), ou des problèmes de séborrhée (13).
Il existe deux types d'essences de Bergamote sur le marché, une privée de bergaptène, qui est un photosensibilisant et l'autre non. Si l'essence utilisée est entière, l'exposition au soleil après utilisation est à bannir.
- *Citrus aurantium* ssp *sinensi* : l'Orange douce. Son essence, également extraite des zestes, est composée principalement de limonène, 93-96% (14). Elle favorise également l'endormissement. Elle est utilisée pour les troubles digestifs car elle est carminative⁷ et stomachique⁸.

Ainsi, au sein de la même sous-espèce les compositions peuvent être variées malgré la ressemblance phylogénétique et physique importante des plantes. Si des différences de caractères existent encore mais que ceux-ci sont mineurs, une variété est définie.

1.2.1.4 VARIÉTÉ, CULTIVAR ET HYBRIDE

La **variété** exprime une variante de nature *spontanée* à l'intérieur d'une même espèce.

Le **cultivar** est une variété d'une plante mais obtenue par *sélection*. Il est choisi pour une caractéristique particulière rendant sa culture intéressante.

L'**hybride**, quant à lui, est obtenu *volontairement*, par un croisement de deux variétés distinctes (15).

⁷ Qui est propre à faire expulser les gaz intestinaux.

⁸ Se dit de médicaments qui facilitent la digestion (5).

Il existe donc différentes manières de différencier deux plantes d'apparence très proches mais ayant pourtant une composition en essence différente. Il existe également des différences à l'intérieur même de la plante, entre ses différents organes (l'écorce, les feuilles, les fruits...)

1.2.1.5 L'ORGANE PRODUCTEUR

Tous les organes de la plante ne possèdent pas la même composition qualitative et quantitative en composés aromatiques. Il est, par conséquent, important d'indiquer l'**organe producteur** utilisé.

Exemple de *Citrus aurantium ssp amara*

La distillation des feuilles du *Citrus aurantium ssp amara*, fournit une HE riche en linalol (25% (8)) et acétate de linalyle (50% (8)) appelée HE de petit grain bigarade. Elle a des propriétés antispasmodique, cicatrisante et régénératrice au niveau cutané mais également relaxante et antidépressive (8).

Si on distille les fleurs de cette même plante, on obtient l'HE de néroli, qui est riche en nérol (0,5-2% (16)), linalol (26,0-55,0% (16)) et (E)-nérolidol (0,5-5,0% (16)). Elle a pour particularité d'être neurotonique, antidépressive (8) et peut-être utilisée au niveau cutané pour les rougeurs et les irritations (13).

Exemple de la Cannelle de Ceylan

Il existe deux HE extraites de la Cannelle de Ceylan, *Cinnamomum zeylanicum*. La première est extraite de l'écorce de l'arbre. Elle est composée principalement de cinnamaldéhyde (70%) mais contient également de l'eugénol (6%), du linalol (5%) ainsi que du β -caryophyllène (4%) (8). Fortement anti-infectieuse, anti-bactérienne à large spectre, anti-fongique, anti-virale et anti-parasitaire (17), elle est très utilisée comme anti-infectieux intestinal, notamment pour éradiquer *Helicobacter pylori*, et anti-infectieux urinaire. Elle a également une action anti-cancéreuse (18).

La seconde est extraite des feuilles de la Cannelle de Ceylan. Elle est riche en eugénol (70-83%) (19). Elle possède une action anti-infectieuse importante également, au niveau intestinal, notamment sur la turista, ainsi que des actions anti-fongique et anti-parasitaire (20).

Elle est utilisée pour les problèmes bucco-dentaires car sa grande proportion en eugénol la rend antiseptique et analgésique.

La présence d'eugénol dans les deux HE interdit leur utilisation chez la femme enceinte car l'eugénol est utérotonique et donc abortif. Dans certains cas, cette propriété utérotonique peut être utilisée au moment de l'accouchement, accompagnée d'un contrôle médical spécialisé en aromathérapie.

Il est conseillé aux pharmaciens de ne pas tenir en stock l'HE de Cannelle de Ceylan feuille, à cause des risques de confusion avec l'HE de Cannelle de Ceylan écorce. L'HE de Cannelle de Ceylan feuille pourra être remplacée par l'HE de Giroflier, *Eugenia caryophyllus*, ayant une composition en eugénol proche, supprimant ainsi le risque de confusion.

On comprend ici toute l'importance de spécifier sur l'étiquette de l'HE l'organe traité. On voit bien que l'utilité thérapeutique recherchée n'est pas la même en fonction des parties de la plante utilisées.

La composition en essence varie également en fonction du terrain, du climat dans lequel la plante pousse. Pour cela on définit la spécificité biochimique de la plante ainsi que sa provenance et son mode de culture.

1.2.1.6 LA SPÉCIFICITÉ BIOCHIMIQUE

Exemple du Thym vulgaire

La spécificité biochimique d'une HE, est aussi appelée chémotype, chimiotype ou encore race chimique. Prenons comme exemple le thym, *Thymus vulgaris*.

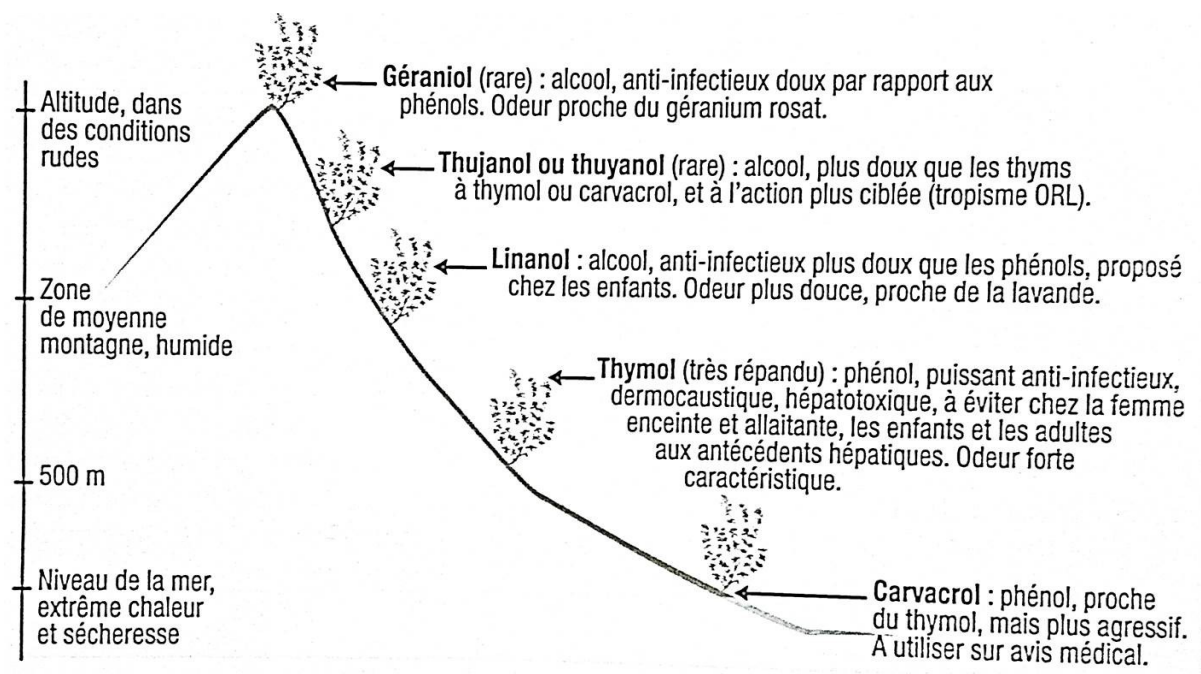


Figure 3: Variations de la composition de l'HE de Thym vulgaire en fonction des conditions de culture (72)

Comme le montre la figure 3, le Thym à carvacrol et le Thym à thymol poussent à basse altitude dans les garrigues sèches et très ensoleillées. Ce sont des thymes qui nécessitent beaucoup de chaleur et une luminosité importante (21). Le carvacrol est un des phénols les plus actifs mais aussi les plus toxiques donc l'HE de Thym à carvacrol est très peu utilisée. Le Thym à thymol est plus répandu. Le thymol est aussi un phénol mais il est moins toxique. C'est un très bon anti-infectieux à large spectre. Il est utilisé également pour ses propriétés eubiotique, antalgique ainsi qu'expectorante et spasmolytique bronchique (8).

Entre 500 et 1000 m d'altitude, le Thym à linalol se développe. Il profite d'un ensoleillement moins intense, d'une température plus faible et d'un degré hygrométrique plus élevé que dans la plaine (21). Le linalol est un monoterpénol. Son action est moins forte que pour les deux chémotypes de Thym précédents mais c'est un bon anti-infectieux. Il est l'anti-infectieux majeur pour traiter les enfants. Il est également stimulant au niveau immunitaire et général (8).

Le Thym à linalol côtoie le Thym à thuyanol. Son HE est stimulante et régénératrice hépatique. Elle garde une action antiseptique mais son tropisme est plus spécifiquement O.R.L. donc on l'utilise préférentiellement en cas d'infections respiratoires (8).

A 1000 m d'altitude, dans un climat rude, on trouve le Thym à géraniol. Ce thym est rare (21). L'HE de Thym à géraniol contient 90% (21) de géraniol. Celui-ci un monoterpénol utérotonique, il est contre-indiqué chez la femme enceinte hormis au moment de l'accouchement. Son activité anti-infectieuse est moins forte que les HE riches en phénol, cependant c'est un des monoterpénols ayant la plus forte activité anti-infectieuse (8).

Dans certaines conditions, il est possible de retrouver un chémotype de Thym à une altitude inattendue. Par exemple, le Thym à carvacrol pousse sur le Mont Ventoux à 1400 m d'altitude car à cet emplacement il est abrité du mistral et l'insolation y est très importante (21).

D'autre part, l'influence des facteurs édaphiques⁹ ne semble pas primordiale (21).

Ainsi, la composition d'une HE varie selon l'environnement de pousse de la plante. Ses indications sont par conséquent également modifiées.

1.2.1.7 L'ORIGINE GÉOGRAPHIQUE

Exemple de l'Hélichryse

Deux plantes d'un même taxon, ayant la même espèce et la même sous-espèce, poussant dans des conditions différentes (altitude, latitude, température, hygrométrie...) donnent des HE différentes, on parle d'**écotypes différents** (22).

Par exemple, concernant l'Hélichryse, il existe deux noms vernaculaires : l'Immortelle de Corse et l'Immortelle des Balkans. Ceux-ci correspondent au même taxon *Helichrysum italicum* ssp *italicum*, ce sont donc deux écotypes différents. Les deux HE d'Immortelle ont une composition très différente. (figure 4)

⁹ Facteurs abiotiques liés au sol et qui ont une influence profonde sur la répartition des êtres vivants. (5)

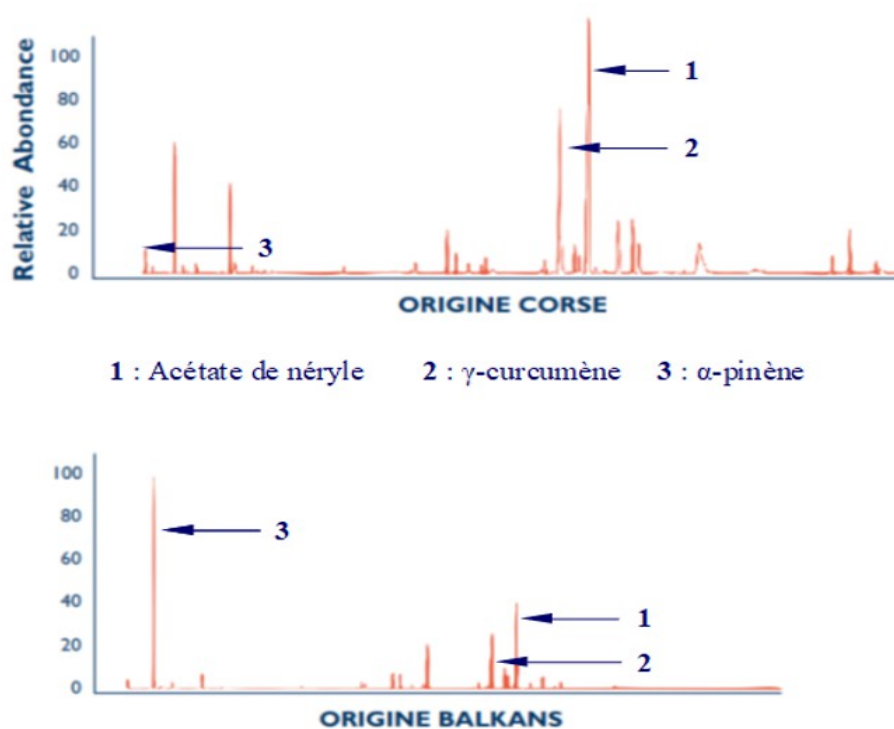


Figure 4: Profils chromatographiques de l'HE d'Immortelle (73)

La différence la plus flagrante est la concentration en acétate de néryle. Elle varie entre 25 et 45% pour l'Immortelle de Corse et est inférieure à 10% pour celle des Balkans (22).

La concentration importante d' α -pinène dans l'HE originaire des Balkans entraîne une augmentation d'une part, de la dermocausticité, d'autre part, de l'effet hormone mimétique de l'HE (23).

1.2.1.8 LE MODE DE CULTURE

Le **mode de culture** influe également sur la qualité des HE. Il existe deux grands types de culture : la culture conventionnelle utilisant les pesticides et herbicides et la culture biologique. Les techniques de culture évoluent au quotidien grâce à la branche recherche et développement de la filière PPAM¹⁰ (24). L'organe majeur étant l'ITEIPMAI¹¹ qui est une association qualifiée par le Ministère de l'Agriculture. Elle a pour but de répondre aux nouveaux besoins en créant des variétés de plantes plus performantes tout en œuvrant à la protection des cultures et en participant à l'évolution de la réglementation et des normes (AFNOR et Pharmacopée Française) (25). Elle travaille en association étroite avec les CRIEPPAM¹² dont les missions sont plus axées sur le machinisme (désherbage mécanique, machine de récolte) et transformation des plantes (méthodes de distillation). Son travail s'applique essentiellement à trois HE : la Lavande, *Lavandula angustifolia*, le Lavandin, *Lavandula x intermedia* et la Sauge sclarée, *Salvia sclarea* (26).

Nous avons vu l'importance de nombreux critères pour caractériser correctement la plante. La mention HEBBD les aborde et les définit.

« Cette mention définit 3 critères qualitatifs définissant une HE :

→ la *dénomination botanique*, exacte, en latin, comportant le genre, l'espèce, la sous-espèce parfois la variété ;

→ l'*organe producteur des essences*, point important quand les plantes aromatiques comportent plusieurs organes producteurs d'HE ou d'essences de composition différentes ;

→ la *spécificité biochimique* ».

10 Plantes à Parfum Aromatiques et Médicinales

11 Institut Technique InterProfessionnel des plantes à parfum, Médicinales et Aromatiques

12 Centre Régionalisé Interprofessionnel d'Expérimentation en Plantes à Parfum Aromatiques et Médicinales

Il est donc indispensable de connaître parfaitement l'origine de la plante à partir de laquelle est extraite une HE ou une essence, que ce soit au niveau botanique ou environnemental. En cas de doute, les producteurs peuvent faire appel au CNPMAI¹³ dont le but est de sauvegarder notre patrimoine naturel mais dans ce cas surtout de mettre à disposition un matériel bien identifié même parfois amélioré ou nouveau (variétés, espèces, sous-espèces, hybrides, cultivar, clones) (15).

Une fois la nature de la plante correctement définie, la distillation peut démarrer. Toutes les étapes de celle-ci sont importantes si nous voulons obtenir une HE de qualité.

¹³ Conservatoire National des Plantes à parfum, Médicinales et Aromatiques

1.3 TECHNIQUES D'EXTRACTION DES HE

La Pharmacopée Européenne VIII^e édition définit l'extraction des HE par trois techniques distinctes soit :

- « *par entraînement à la vapeur d'eau,*
- *par distillation sèche,*
- *par un procédé mécanique approprié sans chauffage* ».

Plusieurs facteurs influent sur la qualité des HE lors de la production : l'état de la drogue en début d'extraction, la technique employée ainsi que la qualité du matériel utilisé, les connaissances et le savoir faire du distillateur et enfin le stockage des HE.

Après avoir abordé tous ces facteurs, nous nous intéresserons aux rendements obtenus en fin d'extraction.

1.3.1 L'ÉTAT DE LA DROGUE

En fonction de la composition finale de l'HE choisie par le distillateur et de l'évolution spontanée de la concentration en essence dans la drogue, la distillation s'effectue sur le champ, immédiatement lors de son arrivée à la distillerie ou ultérieurement après une fanaison plus ou moins longue de la drogue.

Dans la majorité des cas, afin d'optimiser l'extraction, il est préférable d'effectuer la distillation sur des plantes fraîches. En effet, au bout de trois mois de stockage on observe une diminution de 15% des substances volatiles. Il existe des exceptions pour certaines plantes. C'est le cas pour les menthes ou les lavandes. Ces espèces gagnent en puissance olfactive après préfanage (27).

Exemple de la Lavande fine, *Lavandula officinalis*

Le CRIEPPAM conseille de récolter la lavande fine lorsque 50% des fleurs sont fanées. La plupart du temps la technique utilisée est la récolte en vrac suivie d'une fanaison supplémentaire en tas pendant 2-3 jours (28).

Exemple de la Menthe poivrée, *Mentha x piperita*

Pour avoir une HE de Menthe poivrée de bonne qualité, il faut effectuer la récolte avant la floraison avant que le taux de cétones (menthone notamment) n'augmente. Le menthone est neurotoxique et abortive (3,8).

Ces quelques exemples montrent l'importance que peut avoir l'état de la matière végétale sur la qualité de l'HE. La qualité de l'extraction est également importante.

1.3.2 TECHNIQUES D'EXTRACTION

Comme nous l'avons déjà évoqué, il existe trois techniques d'extraction des HE reconnues par la Pharmacopée Européenne VIIIe édition. En premier, nous allons aborder la plus couramment utilisée : l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

1.3.2.1 ENTRAÎNEMENT À LA VAPEUR D'EAU

La distillation à la vapeur d'eau est basée sur le phénomène physique de **mélange azéotropique**. C'est un mélange homogène ayant la propriété de posséder une température d'ébullition unique et définie pour une composition déterminée. Le mélange azéotropique a les propriétés physiques des corps purs, par exemple d'avoir une composition en phase gazeuse et phase liquide égale. La température d'ébullition du mélange azéotropique est inférieure à la température d'ébullition du mélange des mêmes molécules dans des proportions différentes.

La vapeur d'eau traverse la plante aromatique, extrayant l'essence de la plante en formant un mélange azéotropique. Lors de la condensation succédant à la phase d'extraction, la phase aqueuse et l'HE non miscibles se séparent par décantation (8). Dans la majorité des cas, l'HE est la phase supérieure (12). Il existe quelques exceptions comme l'HE de Cannelle de Ceylan, *Cinnamomum zeylanicum* feuilles (d=1,0370-1,0530 (19)) ou encore l'HE de Gaulthérie couchée, *Gaultheria procumbens* (d=1,1807) (8).

Il existe plusieurs façons de procéder, mais le principe général reste toujours le même. On peut utiliser soit :

- l'entraînement par passage de vapeur d'eau : la vapeur d'eau traverse la drogue en se chargeant au passage en composés aromatiques.
- l'hydrodistillation simple : la drogue est placée directement dans l'eau et le tout est porté à ébullition.

1.3.2.1.1 L'ENTRAÎNEMENT PAR PASSAGE DE VAPEUR D'EAU

Malgré ces différences, l'appareil de distillation se compose sensiblement des mêmes parties. Sur la figure 5, nous pouvons visualiser le parcours de l'essence de l'alambic à l'essencier en passant par l'alambic et le condenseur.

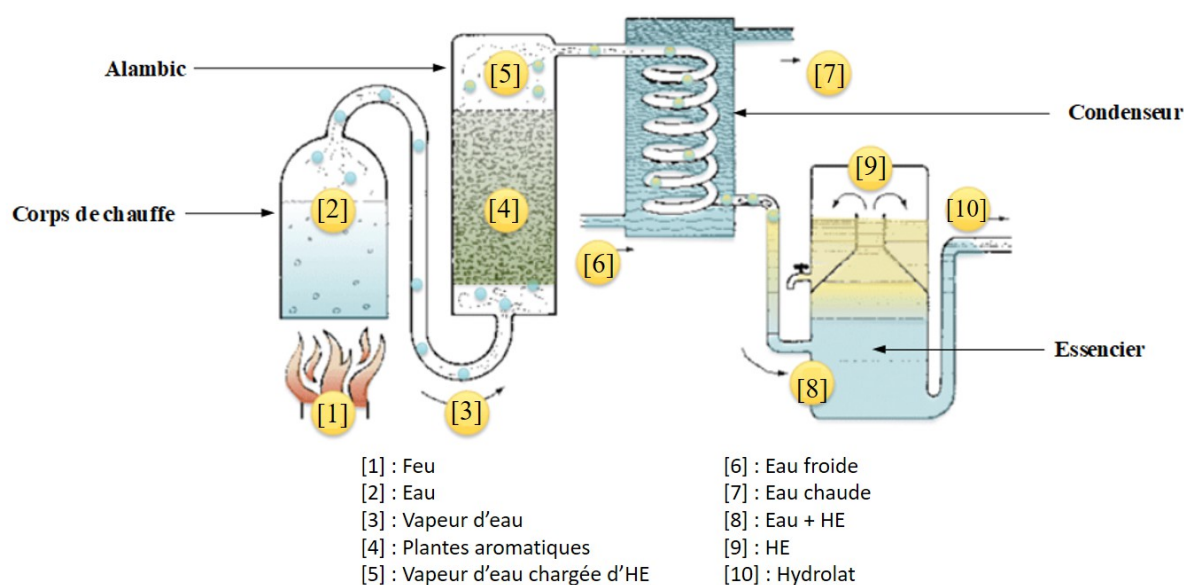


Figure 5: Procédé de distillation à la vapeur d'eau (57)

1.3.2.1.1.1 LE CORPS DE CHAUFFE

Au début de la chaîne, on retrouve toujours un générateur de chaleur, le bois est le matériau le plus usité pour la combustion, mais le gaz et les déchets de distillation sont également utilisés (29).

C'est la chaleur de la combustion, ici du bois [1], qui chauffe l'eau et permet la formation de vapeur d'eau [2] au niveau du corps de chauffe.

La vapeur d'eau est ensuite acheminée jusqu'à la base de l'alambic [3].

1.3.2.1.1.2 L'ALAMBIC

L'alambic est le lieu de la distillation proprement dite. C'est à cet endroit et par le passage de la vapeur d'eau au sein de la drogue que le mélange azéotropique se forme.

Les alambics ont évolué au cours des siècles. Le plus vieil alambic découvert est en terre cuite et date de 5000 ans avant J.-C.. Vers 800-900 apparaissent les premiers alambics en cuivre ou en verre. Le cuivre est remplacé progressivement par le fer puis l'aluminium (3). Aujourd'hui on privilégie les alambics en acier inoxydable car le métal joue un rôle non négligeable sur la qualité des HE. Les vapeurs acides attaquent le cuivre et le fer, contaminant les HE (3,8).

Exemple de l'HE d'Immortelle

C'est le cas de l'HE d'Immortelle qui, distillée dans un alambic en acier inoxydable, est de couleur jaune pâle alors que distillée dans un alambic en cuivre, elle tire sur le vert, couleur typique d'une oxydation du cuivre (3).

La taille de l'alambic a aussi une influence dans la distillation. Les petits alambics (de volume inférieur à 1 500 litres) peuvent fournir une HE de meilleure qualité car ils permettent un meilleur contact entre la plante et la vapeur (8). De plus et pour les mêmes raisons, il est conseillé de ne pas trop tasser la drogue, mais il faut qu'elle soit assez tassée et de façon homogène afin d'éviter de créer des chemins préférentiels pour la vapeur d'eau (29). Une drogue sèche contenant moins d'eau, fait moins obstacle à la vapeur d'eau et peut être plus tassée qu'une drogue fraîche (30).

La composition et la taille de l'alambic ayant été choisies avec soin, la distillation ne peut commencer que lorsque l'alambic est chaud. Un préchauffage permet d'éviter une condensation rapide au niveau de ses parois, l'eau condensée ne permettant pas d'extraire l'essence de la plante puisqu'elles ne sont pas miscibles entre elles à l'état liquide.

La vapeur d'eau, provenant du corps de chauffe traverse la drogue, entière ou broyée, disposée sur une plaque perforée [4]. Ainsi, les composés plus ou moins volatils sont extraits en chargeant la vapeur d'eau en composés aromatiques [5].

1.3.2.1.1.3 LE COL DE CYGNE

Le mélange azéotropique, formé et évacué par l'extrémité haute de l'alambic, rejoint le col de cygne. La forme, la courbure et la dégressivité de celui-ci varient en fonction des HE distillées (8).

Certains ont une plus grande surface d'échange avec l'air, c'est le cas du col de cygne utilisé pour l'HE de Rose. Il entraîne une première condensation des vapeurs sans avoir à utiliser de l'eau de refroidissement mais également une élimination des fractions lourdes qui se condensent et tombent dans l'alambic (29).

La vapeur chargée en HE le traverse donc pour aller se condenser dans le condenseur.

1.3.2.1.1.4 LE CONDENSEUR

Le but du condenseur est de refroidir le mélange. La chaleur latente du mélange azéotropique est transférée au flux d'eau froide s'écoulant dans le réfrigérant [6][7].

En refroidissant, le mélange azéotropique donne deux phases immiscibles à l'état liquide : l'HE et l'hydrolat.

1.3.2.1.1.5 LE VASE FLORENTIN

L'HE n'étant que très peu soluble dans l'eau, la séparation se fait en fonction de leur densité au niveau de l'essencier ou vase florentin [8]. Enfin il est possible de récupérer l'HE d'une part [9] et l'hydrolat de l'autre [10].

L'hydrolat est constitué de l'eau d'extraction faiblement chargée en substances solubles, contenues dans la drogue. S'il est utilisé en cosmétique l'hydrolat prend le nom d'**eau florale**.

Il peut également être redistillé par la **technique de cohobation**. Cette technique permet d'extraire les éléments hydrosolubles, présents dans l'HE, restés dans l'hydrolat afin d'améliorer le rendement de l'extraction de l'HE. Par exemple, la cohobation permet d'augmenter le rendement de l'HE de rose de 75% (8).

1.3.2.1.1.6 LA DISTILLATION CONTINUE

La distillation peut être conduite en continu avec des installations automatisées (figure 6). Ce type de montage est intéressant si la plante distillée est disponible en grande quantité et que sa distillation est facile et rapide, comme la Menthe poivrée, *Mentha x piperita*, par exemple (29). Il est autonome en énergie.

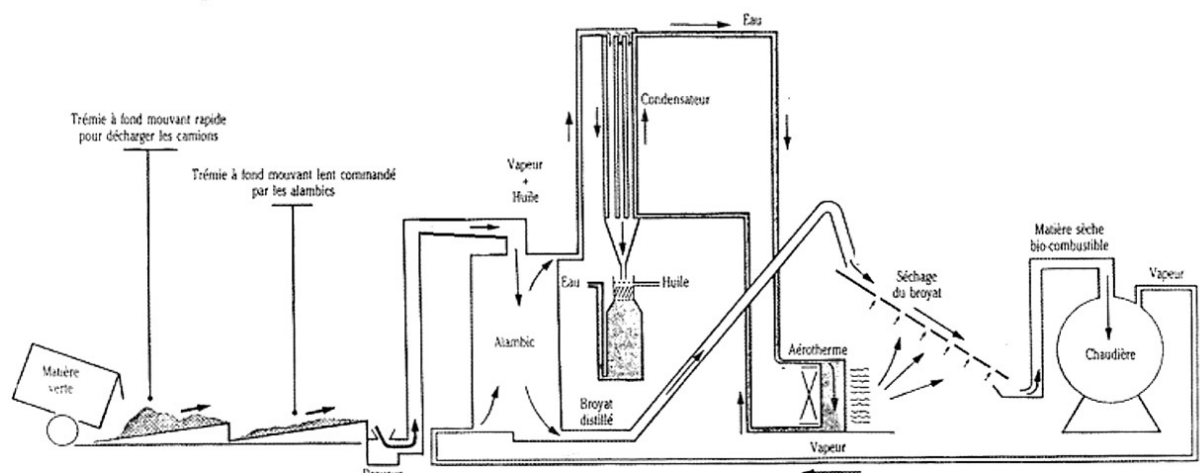


Figure 6: Schéma d'un alambic continu selon Biolandes (29)

La drogue arrive en continu, via le déchargement des camions à gauche sur une trémie rapide, puis une trémie à mouvement plus lent qui est commandée par l'alambic. La drogue passe dans un broyeur avant d'être envoyée dans l'alambic. La drogue est épuisée par la vapeur d'eau puis le broyat distillé sort de l'alambic par le bas. Elle est séchée par la chaleur dégagée par l'aérotherme du système de refroidissement du condenseur et est expédiée dans la chaudière pour servir de bio-combustible pour la production de vapeur d'eau.

Le reste de la distillation se passe exactement comme dans les autres types d'alambics, le mélange azéotropique se sépare dans le condenseur puis décante au niveau de l'essencier.

1.3.2.1.1.7 APPAREIL DE DISTILLATION MOBILE

On peut aussi utiliser des alambics mobiles, pour effectuer la distillation directement sur le champ au moment de la récolte. L'alambic est équipé de roues pour permettre sa mobilité (figure 7). Le système est le même que pour les alambics fixes.

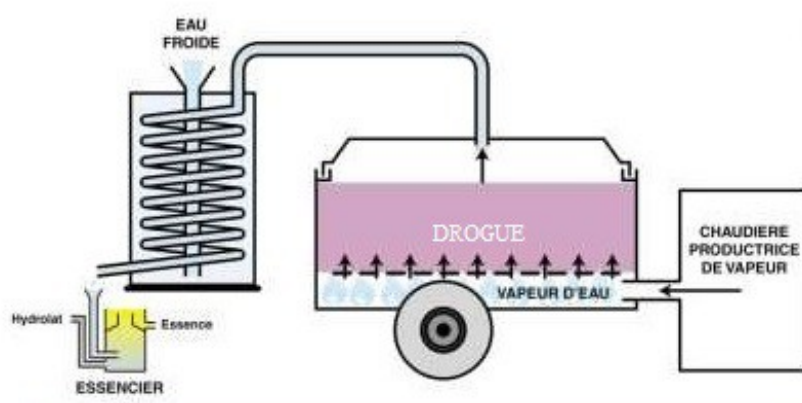


Figure 7: Alambic mobile (74)

Il est utilisé dans les grandes exploitations de Menthe poivrée, *Mentha x piperita*, et de Lavandin super, *Lavandula x intermedia* clone *super*, car il permet une économie de main d'œuvre (29).

1.3.2.1.2 L'HYDRODISTILLATION SIMPLE

Le système est sensiblement le même que la distillation par passage de vapeur d'eau. La seule différence est que la drogue est placée directement dans l'eau dans l'alambic (figure 8).

L'eau et la drogue sont chauffés simultanément. L'essence est entraînée via un phénomène azéotropique par la vapeur d'eau, condensée dans un serpentin et récoltée dans un essencier. Dans cette technique la drogue peut être broyée in situ via un turbo-extracteur.

Cette méthode est à éviter avec les plantes riches en ester car le contact prolongé avec l'eau entraîne une transformation des esters en acides et alcools (3).

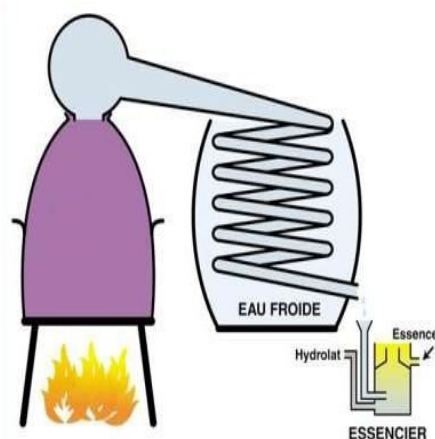


Figure 8: Procédé d'hydrodistillation (74)

1.3.2.2 DISTILLATION SÈCHE

La drogue est chauffée directement sans passage de vapeur d'eau. Cette technique n'est plus guère utilisée car les HE obtenues sont souvent empyreumatiques¹⁴.

Elle était surtout employée pour l'extraction de l'HE de bois de Cade, *Juniperus oxycedrus* (3).

1.3.2.3 EXPRESSION À FROID

Cette technique est **sans chauffage**. Elle est réservée aux zestes des agrumes. C'est une extraction mécanique par rupture des poches à essences présentes sur le péricarpe des fruits.

Autrefois, on frottait manuellement les écorces de fruit sur des parois recouvertes de pics. L'essence exprimée était recueillie à l'aide d'une éponge, puis filtrée (8).

Vers la fin du XXe siècle, cette technique laisse la place à des procédés industrialisés. Les premières machines construites sont les **sfumatrices** (figure 9).

¹⁴ odeur, goût acre, désagréable d'une substance organique soumise à l'action d'un feu vif

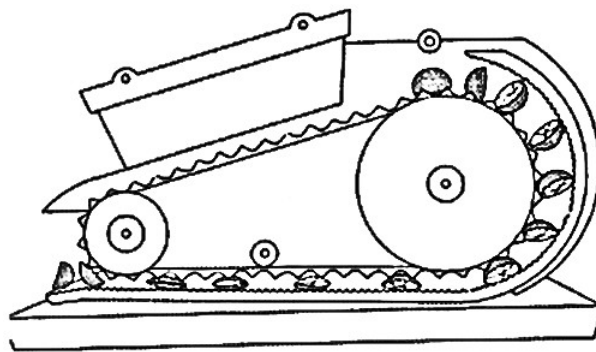


Figure 9: Schéma d'une sfumatrice (29)

Après extraction du jus des fruits, les péricarpes passent entre deux rouleaux sur lesquels sont fixés des chaînes avec des éléments déformables permettant de libérer les essences. Ces dernières sont entraînées ensuite par une fine pluie d'eau et enfin le mélange essence/eau est centrifugé.

Puis, on découvre une autre machine, les **pellatrices** (figure 10).

C'est une machine comportant trois couples de rouleaux en acier inoxydable qui grattent les péricarpes comme une râpe (31). Le mouvement des rouleaux est fait de telle façon que les fruits tournent sur eux-mêmes permettant de râper toute l'écorce. A l'identique des sfumatrices, l'essence extraite est ensuite entraînée par des jets d'eau puis centrifugée (32).

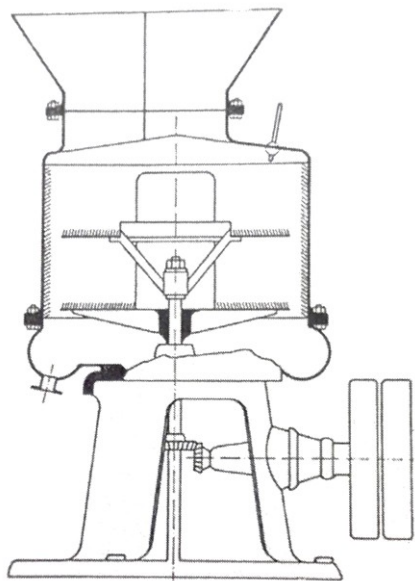


Figure 10: Schéma d'une pellatrice (29)

Enfin, on développe des appareils combinant l'expression de l'essence et l'extraction du jus de fruit, type **extracteur FMC** (figure 11).

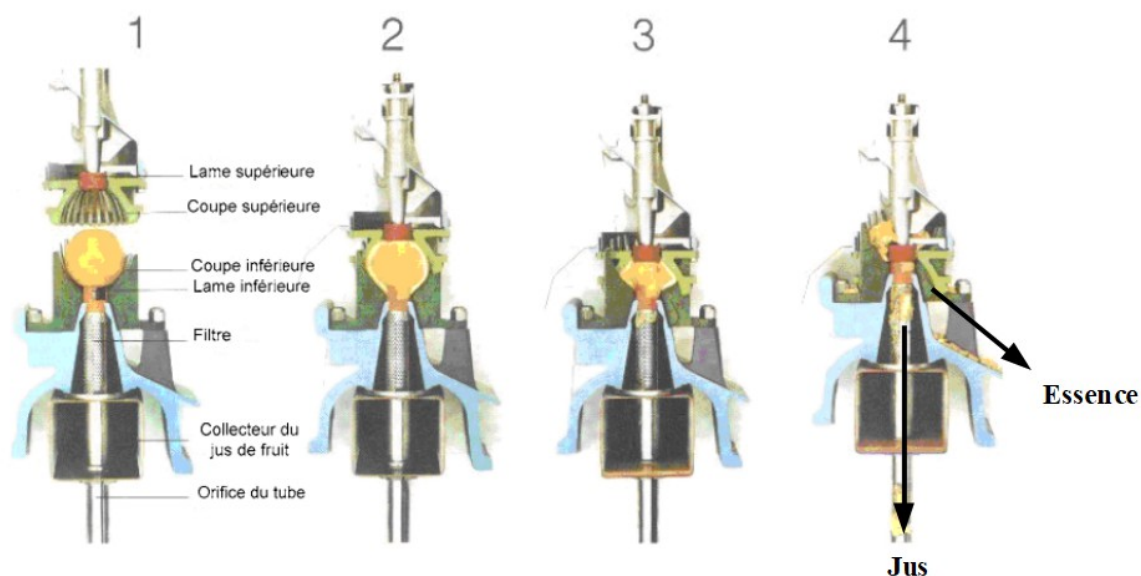


Figure 11: Schéma de principe de l'extracteur FMC (32)

Il est composé de deux bols, un inférieur et un supérieur qui pressent le fruit. Deux couteaux coupent le fruit, permettant au jus de passer dans un tuyau alors que, simultanément, l'essence s'écoule latéralement.

L'utilisation d'une quantité d'eau importante peut altérer la qualité des essences. Une dissolution des composés oxygénés, une hydrolyse, une contamination par des pesticides ou des micro-organismes résiduels peuvent survenir (31).

De nouvelles techniques physiques sont mises en place pour pallier ces problèmes comme l'ouverture des poches à essences sous l'effet d'une dépression ou d'une abrasion. Ces méthodes évitent l'utilisation de l'eau. Ces nouveaux procédés n'étant pas encore reconnus par les Pharmacopées, les essences ainsi extraites ne pourront pas prétendre à la qualité pharmaceutique.

1.3.2.4 NOUVELLES MÉTHODES

Actuellement, les nouvelles technologies permettent d'effectuer des extractions plus simples, plus faciles à contrôler, plus rapides et plus économiques en énergie comme l'extraction par le CO₂ supercritique, l'extraction par les micro-ondes sous vide ou encore les ultrasons. Ces méthodes n'étant pas reconnues par les Pharmacopées, une HE extraite par ces techniques ne pourra pas être conforme à celles-ci.

1.3.2.5 TRAITEMENTS ULTÉRIEURS ET STOCKAGE DES HE

La haute température de la distillation demande que les HE reposent un jour ou deux dans des bouteilles non bouchées, en faisant attention à ne pas provoquer un début d'oxydation (30). Puis les dernières traces d'eau sont éliminées par décantation et l'HE est filtrée et contrôlée (3).

Ensuite, l'HE est stockée. Le stockage est une étape importante pour la qualité d'une HE. En effet, les HE sont composées de molécules relativement instables. Les dégradations sont multiples : photoisomérisation, photocyclisation, coupure oxydative, peroxydation et décomposition en cétones et alcools, hydrolyse, transestérification entre autres . Ces dégradations modifient le totum et donc l'action et l'inocuité de l'HE (33).

Il est important que chaque intervenant, entre la production et la revente, ait connaissance des conditions de conservation. Des flacons propres et secs constitués d'aluminium vernissé, d'acier inoxydable ou de verre teinté inactinique sont employés. Ils sont remplis et fermés de manière étanche en remplissant l'espace libre avec de l'azote ou un gaz inerte. Un récipient trop rempli peut exploser lors de l'augmentation de la température. Le stockage s'effectue à l'abri de la chaleur, c'est-à-dire aux alentours de 15°C (30), et de la lumière (33).

1.3.3 L'ART DE LA DISTILLATION

Pour obtenir une bonne distillation, il est nécessaire que la vapeur d'eau imprègne de manière homogène la drogue. Ceci implique de ne pas trop tasser la plante dans la cuve afin que celle-ci « respire », et un chargement uniforme pour ne pas créer de chemin préférentiel à la vapeur d'eau. Des paniers sont parfois utilisés pour mieux répartir la vapeur (29).

La distillation est un art, il faut ajuster la température et le chauffage en permanence afin d'obtenir de l'ordre de 100 kg de vapeur par heure de distillation. Une température trop élevée risque de brûler la drogue et donc de détériorer l'HE. L'extraction s'effectue à la température de la vapeur d'eau, c'est-à-dire à 100°C si elle est réalisée à pression atmosphérique normale, soit 760 mmHg, tandis que les molécules aromatiques ont pour la plupart une température d'ébullition élevée, par exemple celle du limonène est de 177°C (34). Ceci est possible par la formation d'un mélange azéotropique.

Dans la dernière phase de la distillation qu'on appelle « la chasse », la température est légèrement augmentée à 102-103°C afin de recueillir les composants les plus lourds de la distillation (8).

La connaissance du distillateur en matière de durée de distillation est donc importante. Une distillation trop courte risque de priver l'HE de ses fractions lourdes et de modifier la synergie en supprimant le totum. La durée diffère selon les drogues ; par exemple la Camomille noble, *Chamaemelum nobile*, nécessite environ 8 heures de distillation alors que pour le Lavandin grosso, *Lavandula x intermedia* grosso, 40 minutes suffiront (3).

Le seul traitement ultérieur autorisé par la Pharmacopée française est la filtration.

1.3.4 CARACTÉRISTIQUES DES HE

Les différentes HE et essences présentent des propriétés physico-chimiques communes. De légères variations s'expliquent par leur différence de composition.

Les HE peuvent se présenter sous plusieurs états. A température ambiante, l'état liquide est le cas le plus fréquent. Néanmoins, certaines peuvent être solides comme l'HE de Rose, mi-solide mi-liquide comme l'HE de Badiane de Chine, ou encore pâteuse comme l'HE de bois de Gaïac (29). De manière générale, l'organisation en réseau cristallin de l'HE indique une bonne qualité (35).

Pour un grand nombre d'HE et d'essences, leur couleur est jaune pâle à imperceptible. Cependant quelques une possèdent une couleur caractéristique : (35)

- bleu foncé pour les HE de Tanasie annuelle et d'Armoise arborescente
- vert émeraude pour l'HE d'Inule odorante
- orange pour l'essence de l'Oranger doux et l'essence de Mandarine

- rouge pour l'HE de Sarriette des Montagnes
- vert pâle pour l'essence de Bergamote, et l'HE du Nard de l'Himalaya
- brun pour l'HE d'écorce de Cannelle de Ceylan
- jaune franc pour l'essence de pamplemousse et l'essence de Citron

Par opposition aux huiles végétales grasses, les HE et essences sont volatiles. Ceci permet leur entraînement à la vapeur d'eau lors de la distillation ainsi que leur fort pouvoir odorant (35). L'odeur est caractéristique d'une HE ou essence. L'analyse est effectuée par un nez par comparaison avec un échantillon témoin qui se doit d'être le plus frais possible. Si le nez qualifie, par exemple, l'HE ou l'essence de grasse, fumée, acide ou encore pharmaceutique, celle-ci est refusée (3).

Les HE ont, pour la plupart, une densité inférieure à 1, mise à part, par exemple, les HE de Girofle, Ail, Livèche et de Myrrhe dont la densité est supérieure à 1 (3).

Les HE et essences sont totalement miscibles dans les huiles grasses.

Par ailleurs, elles se mélangent à l'alcool absolu. A partir d'une certaine quantité d'alcool ajoutée, variable selon les HE et essences, un trouble ou une opalescence persistante peut apparaître (29).

Elles sont immiscibles dans l'eau.

1.3.5 LE RENDEMENT

Le rendement est assez faible, pour produire 1 litre d'HE, il faut : (8)

- 10 kg de clous de Girofle, *Eugenia caryophyllata*
- 20 kg de fruits de Badiane de chine, *Illicium verum*
- 50 kg de fleurs de Lavandin super, *Lavandula hybrida* clone *super*
- 150 kg de fleurs de Lavande fine, *Lavandula officinalis*
- 5 tonnes de parties aériennes de Mélisse, *Melissa officinalis*

Pour obtenir une HE de qualité, il faut donc une drogue parfaitement identifiée, distillée selon une technique et un savoir faire qui lui sont adaptés.

La demande en HE est de plus en plus forte. D'une part, leur appartenance aux médecines naturelles leur fait connaître un réel engouement auprès du public. Certaines plantes sont difficiles à obtenir, d'autres sont plus facilement cultivables ; ainsi, pour un kilogramme de drogue, le producteur peut être payé quelques euros pour la Menthe poivrée, *Mentha x piperita* ou le Citron jaune, *Citrus limonum*, à plusieurs centaines d'euros pour la Camomille noble, *Chamaemelum nobile*, ou la Mélisse, *Melissa officinalis*. Pour augmenter les rendements et le gain, certains sont tentés de falsifier les HE.

2 MÉTHODES DE FALSIFICATION

Il existe de nombreuses manières de falsifier une HE. Nous n'aborderons ici que les principales. Il est difficile de connaître les méthodes actuelles de falsification. Les fabricants ne communiquent évidemment pas à ce sujet et les autorités non plus, pour des raisons de confidentialité. C'est une guerre permanente entre les falsificateurs et les autorités luttant contre la fraude.

Par souci didactique, nous commencerons par évoquer les falsifications possibles individuellement puis nous aborderons à travers des exemples quelques associations de falsifications.

2.1 PROCÉDÉS UTILISÉS

2.1.1 ADDITION DE MATIÈRES PREMIÈRES SIMPLES

La falsification la plus simple consiste à ajouter tout simplement un produit aux HE afin de les diluer. Ceci permet d'augmenter les quantités à moindre frais. Par exemple, l'ajout de 10% de matières étrangères à l'HE de Santal des Indes, *Santalum album*, dont le prix est compris entre 1500€ et 2000€ permet de faire un bénéfice de 200€ par kg soit rapporté à la consommation mondiale un bénéfice de 8 millions d'euros (29).

Comme diluant on utilise de l'eau, des alcools mais surtout des corps gras. Les HE ainsi falsifiées sont dites « coupées ».

2.1.1.1 L'EAU

Bien que non solubles dans les dérivés aqueux, les HE peuvent malgré tout supporter l'ajout de 5 à 10% d'eau (36).

Cette méthode de falsification est très facilement détectée. Une simple décantation permet de séparer la phase aqueuse de l'HE.

2.1.1.2 L'ÉTHANOL

Il est également possible d'ajouter de l'alcool éthylique. Cette incorporation est plus facile à effectuer car les HE sont solubles dans l'alcool.

Selon l'HE et l'essence falsifiée, on utilise un degré d'alcool éthylique et un volume différent d'alcool. Par exemple, L'HE de Menthe poivrée, *Mentha x piperita*, d'origine des Etats-Unis accepte 3 volumes d'éthanol à 70° pour 1 volume d'HE (10) alors que l'HE de Bois de rose type Brésil, *Aniba rosaeodora*, accepte 9 volumes d'alcool à 60° pour 1 volume d'HE (37).

Un volume trop important d'alcool ou un degré trop élevé entraîne l'apparition d'un trouble dans l'HE ou une opalescence persistante (38).

2.1.1.3 LES CORPS GRAS

Il est également courant que les HE soient coupées avec des corps gras. Des huiles fixes végétales ou minérales sont utilisées.

2.1.1.3.1 HUILES VÉGÉTALES

L'huile la plus utilisée est l'huile de colza car elle est peu coûteuse (36).

Dans une analyse CPG, les huiles végétales ont un temps de rétention beaucoup plus important que les HE du fait de leur faible volatilité. Elles relarguent beaucoup plus tard, souvent lors d'une analyse ultérieure, sous une forme « patateïdale ». Pour visualiser l'addition d'une huile fixe, les acides gras sont transestérifiés. Cette réaction permet, via une méthylation, de transformer les triesters de glycérol en monoesters de méthanol (figure 12).

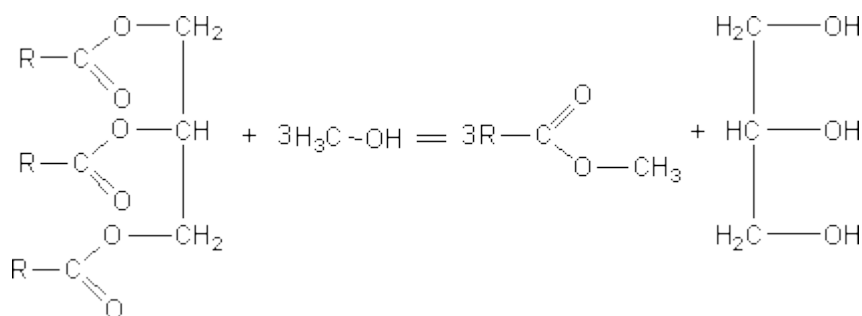


Figure 12: Transestérification des acides gras végétaux (75)

La taille, la masse des molécules sont diminuées entraînant une augmentation de la volatilité. L'addition d'huiles végétales devient alors visible dans les conditions d'analyse des HE par CPG.

2.1.1.3.2 HUILES MINÉRALES

Les huiles d'origine minérale, comme la paraffine et la vaseline, sont obtenues par distillation du pétrole brut. Elles ne sont pas transestérifiables, mais sont détectables par des tests de solubilité dans l'alcool à différentes concentrations (36). Elles sont aussi bien utilisées pour diluer une HE que pour corriger une densité insuffisante.

2.1.1.3.3 SOLVANTS DE PARFUMERIE

Parmi les matériaux et solvants de parfumerie sont notamment utilisés le benzoate de benzyle ou encore DEGME (2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol)

2.1.1.3.3.1 LE BENZOATE DE BENZYLE

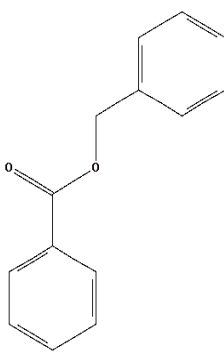


Figure 13: Formule du benzoate de benzyle (76)

C'est un liquide incolore en solution, mais il possède une odeur caractéristique donc son utilisation doit être limitée car l'odeur ne doit pas être détectée.

Il est également classé dans les substances allergisantes par le SCCS¹⁵ (39). Son utilisation peut par conséquent entraîner des allergies chez les utilisateurs de ces HE coupées.

¹⁵ Scientific Committee on Consumer Safety (en français : Comité scientifique pour la sécurité des consommateurs)

2.1.1.3.3.2 LE DEGME

Aussi appelé butylcarbitol, il appartient aux éthers de glycol. Il est incolore, liquide mais il n'est que moyennement volatil et dégage une odeur légère (40). Il est aussi utilisé pour son caractère amphiphile qui permet une addition d'eau plus importante, sans risque de décantation entre la phase aqueuse et la phase huileuse.

Par ailleurs, ce produit est classé comme « très dangereux pour la santé » (41) c'est-à-dire qu'il est notamment CMR¹⁶. C'est un toxique pour la reproduction de catégorie 3 selon la directive 67/548/CEE (42).

Tous ces matériaux ajoutés sont utilisés comme des diluants ou pour corriger une modification d'analyse due à la falsification. L'addition de 10 à 14% de tels matériaux peut être indétectable même par l'odorat expert d'un nez. Par contre, elles seront très certainement révélées par des tests physico-chimiques (36).

2.1.2 AJOUT D'HE MOINS CHÈRES

Ajouter des HE pour lesquelles le rendement d'obtention est plus important permet de diminuer le prix d'achat d'une HE ou d'en augmenter les bénéfices.

Exemple de l'HE de Menthe poivrée :

Il est possible de couper l'HE de Menthe poivrée, *Mentha x piperita*, ayant un rendement de 8-12‰, par de l'HE de Menthe des champs, *Mentha arvensis*, ayant un rendement de 13-16‰.

La Menthe des champs est plus facile d'accès. Elle représente 29,1% de la production d'HE mondiale alors que la Menthe poivrée ne représente que 3% de la production (1). D'autre part, la Menthe poivrée est la 3^e HE la plus vendue en pharmacie en 2016 (1), d'où une demande importante.

L'HE de Menthe poivrée contient 42% de menthol et 20 à 30% de menthone alors que l'HE de Menthe des champs en contient respectivement 70% et entre 15 et 30%.

La Menthe des champs peut donc être utilisée pour corriger le taux de menthol de la Menthe poivrée.

¹⁶ Cancérigène Mutagène Reprotoxique

Exemple de l'HE d'Eucalyptus globuleux :

L'HE d'Eucalyptus globuleux, *Eucalyptus globulus*, et l'HE de Romarin à cinéole, *Rosmarinus officinalis* CT 1,8-cinéole sont toutes les deux riches en 1,8-cinéole. L'HE d'Eucalyptus est moins chère à produire, elle a un rendement de 10 à 30% (3). Elle peut donc être ajoutée à l'HE de Romarin afin d'en diminuer son coût.

Même si deux HE sont très proches par leur composition, elles ne seront jamais identiques. Il est du devoir du fabricant de vérifier la qualité de ses matières premières. En ciblant le dosage de molécules spécifiques de l'HE ou d'une autre HE, correspondant à une falsification potentielle, il est possible de mettre en évidence la falsification.

2.1.3 ADDITION DE PRODUITS SYNTHÉTIQUES

2.1.3.1 POUR CORRIGER UN ÉCART D'ANALYSE

Cette méthode est de moins en moins utilisée car les techniques de contrôle qualité évoluant, ce type de falsification est détecté de plus en plus facilement.

Le but de ce type de falsification est de corriger un écart d'analyse d'une HE en lui ajoutant un composé issu d'une synthèse totale.

Beaucoup de molécules issues des plantes possèdent des isomères car elles sont synthétisées in vivo par des enzymes. Ceci est une limite à l'utilisation des produits synthétiques car certaines synthèses chirales coûtent très cher. Tout ceci doit donc être étudié par le laboratoire souhaitant falsifier. Pour une HE très chère et très rare, ce type de falsification peut être économiquement intéressant.

L'addition de racémiques synthétiques aux HE peut modifier l'effet physiologique attendu. Par exemple, le (+) limonène élève la tension artérielle systolique, la vigilance et la nervosité alors que le (-) limonène n'augmente que la tension artérielle systolique, il n'a pas d'effet sur les autres paramètres (43).

Exemple de l'HE de Menthe citronnée :

L'HE de Menthe citronnée, *Mentha citrata*, peut contenir entre 19 et 51,5% de linalol et entre 4,8 et 60% d'acétate de linalyle. L'ajout de linalol synthétique et/ou d'acétate de linalyle est donc facilement envisageable, d'autant que leur fabrication est aisée et peu coûteuse.

Exemple de l'HE de Citronnelle de Java

De même, on peut effectuer une addition d'un mélange racémique de géraniol et de nérol synthétique, à l'HE de Citronnelle de Java, *Cymbopogon winterianus*. Celle-ci est riche en géraniol (18% (8)) mais contient très peu de nérol (0,21%). La présence anormale de cette molécule peut mettre en lumière la présence d'une falsification.

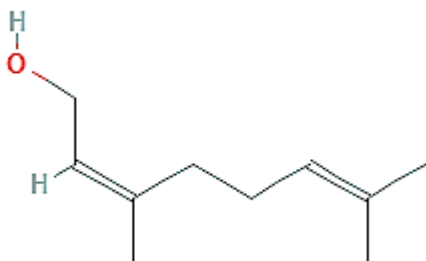


Figure 14: Nérool, isomère cis (77)

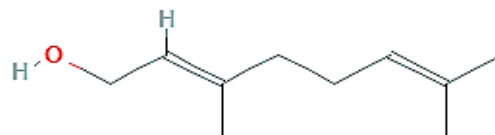


Figure 15: Géraniol isomère trans (78)

Ces additions entraînent une modification du pouvoir rotatoire. Pour corriger cet écart d'analyse on utilise des constituants sans pouvoir rotatoire ou un mélange d'énantiomères (3).

2.1.3.2 POUR FAIRE PASSER UNE HE POUR UNE AUTRE

Les principales molécules de l'Eucalyptus globuleux, *Eucalyptus globulus*, sont le 1,8-cinéole (65-80% (8)) et l' α -pinène. Celles de l'Eucalyptus radié, *Eucalyptus radiata*, sont le 1,8-cinéole (60-80%) et l' α -pinène (5-10%) ainsi que l' α -terpinéol (10-13%).

Certains sont donc tentés d'ajouter de l' α -terpinéol à l'HE d'Eucalyptus globulus afin de la faire passer pour de l'HE d'Eucalyptus radié (36).

D'autres HE comme l'HE de Patchouli par exemple sont impossibles à falsifier de cette façon car leurs composants ne sont pas disponibles dans le commerce.

L'ajout de matière synthétique n'est donc pas utilisable pour toutes les HE, soit parce que la synthèse est chère et non avantageuse, soit parce qu'elle est impossible. Une solution est l'ajout de composant d'origine naturelle.

2.1.4 AJOUT DE COMPOSANTS NATURELS AUX HE

Pour éviter de devoir synthétiser les produits ajoutés, il est possible de les extraire à partir d'autres composants naturels les contenant en quantité importante.

Exemple du linalol :

Le bois de Hô, *Cinnamomum camphora* CT *linalol*, contient jusqu'à 98% de R-linalol. Il peut être isolé par extraction et être utilisé pour corriger des HE. Par exemple l'essence de Bergamote, *Citrus aurantium* ssp *bergamia* en contient 7 à 15%, ou encore l'HE de Lavandin grosso, *Lavandula x intermedia* clone *grosso* en contient entre 24 à 37%.

Sachant que la séparation d'un mélange racémique sur colonne est coûteuse, il est aisé de comprendre l'avantage d'extraire la molécule d'une autre plante car on obtiendra rarement un mélange racémique mais souvent une solution contenant l'un ou l'autre des isomères.

L'extraction des molécules à partir de matières naturelles apporte un avantage non négligeable vis à vis des molécules chirales. Néanmoins, il est nécessaire que le composé soit bien isolé car les molécules parasites peuvent être détectées lors de la chromatographie de l'HE et mettre en lumière la falsification.

2.1.5 ADDITION DE MATIÈRES PREMIÈRES AROMATIQUES : CORRECTEUR D'ODEUR

Une des conséquences de la falsification est la modification de la valeur olfactive de l'HE. L'ajout de certains adultérants, même si ceux-ci ont peu ou pas d'odeur propre peut entraîner un « aplanissement » de l'odeur de l'HE authentique. Pour corriger ce problème, les industriels utilisent des correcteurs d'odeur ou des bouquets. Ce sont des composés olfactifs très puissants qui sont incorporés en quantité infime de manière à ce qu'ils soient indétectables.

Exemple de l'HE de Cyprès

L'HE de Cyprès, *Cupressus sempervirens* var *stricta*, est souvent falsifiée par l'addition d' α -pinène et de δ -3-carène. Cet ajout donne une odeur terpénique à l'HE. En 1978, Garnero identifie une molécule, le (2E,4Z)-déca-2,4-diényl-isovalérate, dans les pousses de Cyprès.

Ce produit lui rappelle fortement l'odeur de l'HE de Cyprès. Cette molécule est depuis utilisée pour corriger l'odeur de l'HE de Cyprès falsifiée (36).

L'exemple pris ici ne prend en compte l'ajout que d'une molécule rectificatrice d'odeur, mais dans la majorité des cas c'est un ensemble de molécules qui est nécessaire. Par exemple, le bouquet pour l'essence de Citron contient 23 molécules différentes avec des concentrations différentes (3).

Pour faire en sorte que l'HE soit validée malgré les falsifications, diverses corrections sont effectuées, parmi lesquelles l'odeur. Rappelons le, le premier test est celui de l'acceptation du lot par un nez, donc l'odeur est primordiale.

2.1.6 AJOUT D'HUILES «NON BIOLOGIQUES» AUX HUILES CERTIFIÉES « BIOLOGIQUES »

Il existe de nombreux labels « bio », que nous aborderons au paragraphe 3.2.2.1 . Le mode de culture des plantes et le stockage des HE sont inspectés. Les HE biologiques doivent être séparées des HE non biologiques afin d'éviter les mélanges. La mesure de la quantité de pesticides dans une HE n'est pas un contrôle fréquent, elle nécessite des technologies avancées et coûteuses. Cette analyse des pesticides n'est pas abordée dans les fiches de contrôle des Pharmacopées et dans les normes AFNOR.

2.1.7 FAIRE PASSER UNE HUILE ESSENTIELLE POUR UNE AUTRE

L'HE de Ravintsara, *Cinnamomum camphora* CT *cinéole*, a une composition très proche de l'HE d'Eucalyptus globuleux, *Eucalyptus globulus* de part ses concentrations importantes en 1,8-cinéole, 55% pour l'HE de Ravintsara et 72% pour l'HE d'Eucalyptus globuleux, et en α -pinène, 6% pour l'HE de Ravintsara et 5% pour l'HE d'Eucalyptus globuleux.

L'HE d'Eucalyptus globuleux étant moins coûteuse à fabriquer, certains peuvent être tentés de remplacer l'HE de Ravintsara par l'HE d'Eucalyptus globuleux. Mais l'HE de Ravintsara contient du sabinène (15%), un terpène absent de l'HE d'Eucalyptus globuleux. Un simple dosage de cette molécule permet de mettre en évidence la falsification.

2.1.8 UTILISATION D'UN AUTRE ORGANE DE LA PLANTE

L'HE de Cannelle de Ceylan, *Cinnamomum verum*, extraite des feuilles n'a pas la même composition que l'HE extraite de l'écorce, bien qu'extraite de la même plante (tableau 1). Des analyses faciles à mettre en place, comme la densitométrie ou encore la mesure du pouvoir rotatoire peuvent mettre en évidence cette falsification.

	Cannelle feuille (19)	Cannelle écorce (8)
Aldéhyde trans-cinnamique	0,86-1,50 %	65,00%
Eugénol	70,00-83,00%	6,00%
Acétate de trans-cinnamyle	1,10-1,80%	3,00%
Benzoate de benzyle	2,00-4,00%	1,00%

Tableau 1: Principaux composants des HE de Cannelle de Ceylan écorce et feuilles

Les deux HE sont des anti-infectieux puissants mais, de part leurs compositions très différentes, elles ont des précautions d'emploi également très différentes.

L'HE de Cannelle feuille est hépatotoxique, anesthésiante et utérotonique. Elle est donc contre-indiquée chez la femme enceinte, hormis au moment de l'accouchement.

Alors que l'HE de Cannelle écorce est très dermocaustique et possède une action anticoagulante.

Faire passer une des HE pour l'autre peut avoir des conséquences désastreuses chez l'utilisateur.

2.1.9 HE SYNTHÉTIQUES (TOTALEMENT RECONSTITUÉES)

Les HE sont constituées de quelques composants majoritaires, présents entre 10 et 50%, et de très nombreuses molécules présentes en faibles quantités, voire présentes à l'état de trace (29).

Exemple de l'HE de Gaultérie, *Gaultheria procumbens*

Cette HE peut être très facilement synthétisée car elle contient 95% ou plus de salicylate de méthyle.

Nous avons jusqu'ici abordé les techniques de falsifications séparément les unes à la suite des autres. En réalité, c'est un ensemble de méthodes qui est employé pour masquer au mieux la falsification.

2.2 EXEMPLES D'HE FALSIFIÉES

La première étape dans la falsification est de définir la formule que l'on souhaite obtenir.

La deuxième étape est de déterminer la quantité d'HE reconstituée que l'on souhaite apporter à l'HE naturelle. La proportion HE reconstituée/HE naturelle peut aller jusqu'à 70% et varie selon le prix de revient souhaité.

En troisième, il faut ajuster la valeur olfactive avec des bouquets obtenus entre autres à partir d'HE ou d'absolues.

Enfin, pour que la falsification passe inaperçue, il faut ajuster les valeurs physiques.

2.2.1 EXEMPLE DE L'HE DE SANTAL BLANC DES INDES

La comparaison des 2 échantillons d'HE de Santal Blanc des Indes, *Santalum album*, (Figure 16) ne fait apparaître aucune différence, les pourcentages en composés volatils sont identiques.

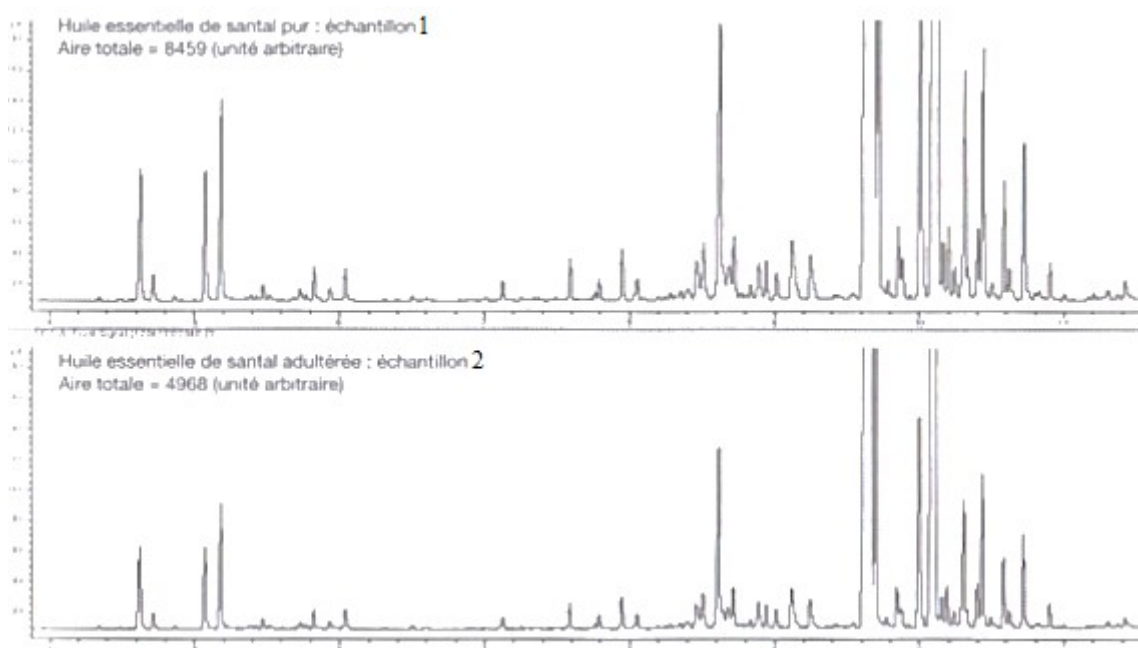


Figure 16: Analyse comparative de deux HE de Santal des Indes (29)

Une décroissance des aires des pics chromatographiques est observable malgré tout dans l'échantillon 2. Une addition de composant non volatil est à suspecter. L'hypothèse sera validée par d'autres analyses physico-chimiques (densité, indice de réfraction) (29).

2.2.2 EXEMPLE DE L'HE DE NÉROLI

L'HE de Néroli, extraite des fleurs de *Citrus aurantium* var. *amara* , contient des molécules très proches de l'HE de Petit Grain Bigarade, extraite des feuilles de *Citrus aurantium* var. *amara*.

Il existe une différence de prix importante entre ces deux HE, ceci s'explique par les conditions dans lesquelles sont obtenues les HE. Il faut une tonne de fleurs d'Oranger amer pour obtenir 1 kg d'HE et la récolte n'est possible qu'entre fin avril et début juin (8). Le rendement de l'HE de Néroli est compris entre 0,5 et 1‰, alors que celui de l'HE de Petit grain bigaradier oscille entre 2 et 4‰ (3).

Afin de corriger les différences de concentration, l'HE de Petit grain est saponifiée pour éliminer les acétates et est déterpénée pour éliminer l'excès de terpènes.

Une addition de 37% de cette HE modifiée permet une chromatographie semblable à celle de l'HE de Néroli, mais le pouvoir rotatoire et la note olfactive ne correspondent pas et peuvent mettre en évidence la falsification. En effet le pouvoir rotatoire est négatif alors que celui de l'HE de Néroli est positif, et l'odeur de l'HE de Néroli est qualifiée de florale légèrement animale alors qu'ici une odeur herbacée, boisée est obtenue (3).

Pour corriger le pouvoir rotatoire, un composé olfactivement neutre possédant un pouvoir rotatoire positif élevé est ajouté en quantité suffisante pour obtenir le pouvoir rotatoire souhaité.

Pour la note olfactive, un bouquet « Néroli » à base principalement d'anthranilate de méthyle, de farnésol et de linalol est utilisé (3).

2.2.3 EXEMPLE DE L'HE DE BERGAMOTE D'ITALIE

L'analyse comparative de deux essences de Bergamote d'Italie, *Citrus aurantium* ssp *Bergamia*, (Figure 17) montre la présence de dihydrolinalol en quantité importante sur l'échantillon 2.

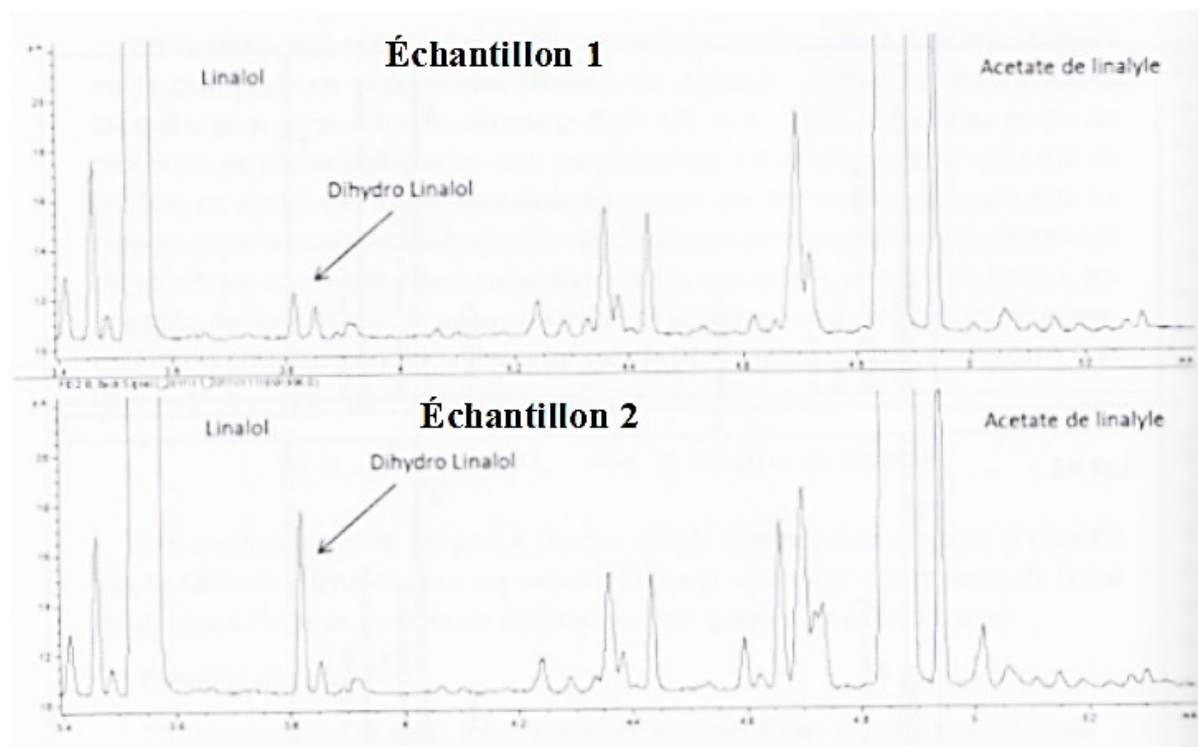


Figure 17: Analyse comparative de deux essences de Bergamote d'Italie (29)

Cette molécule n'est normalement pas présente en quantité aussi importante dans l'essence de Bergamote. En outre, elle fait partie des impuretés présentes lors de la synthèse de linalol (29).

L'échantillon 2 contient, donc, sûrement du linalol de synthèse.

2.2.4 EXEMPLE DE L'HE DE ROSE

L'HE de Rose de Damas est la plus chère du marché. Il faut 5 tonnes de pétales, ce qui représente environ 4 millions de fleurs, pour obtenir 1 kg d'HE. De plus sa fabrication nécessite beaucoup de main d'œuvre. Elle est par conséquent très souvent falsifiée.

Aujourd'hui, plus de 400 composants sont connus pour l'HE de Rose de Damas, *Rosa damascena*, dont 40 composants principaux. Parmi ces composants, le β -damascénone a une contribution olfactive de 70% alors qu'il ne représente que 0,14% de la composition de l'HE (3).

L'HE de Rose de Damas est riche en citronnellol (50%), géraniol (10%), nérol (5%), et méthyleugénol (1 à 3%) (8).

Une falsification consiste à rajouter un mélange d'HE de Palmarosa, *Cymbopogon martinii*, riche en géraniol (70-80%) et de bois de Gaïac, *Guaiacum officinale*. Cet assemblage nécessite une diminution du point de fusion, celui de l'HE de Rose de Damas se situant à 22°C ; pour cela on ajoute une matière grasse à l'HE, ici, du blanc de baleine (3).

Il est possible également d'ajouter du géraniol et du citronnellol de nature synthétique à l'HE de Rose de Damas. Cet ajout nécessite souvent une correction de l'odeur par un bouquet de « rose ».

2.2.5 EXEMPLE DE L'HE DE GÉRANIUM

L'HE de Géranium, *Pelargonium x asperum*, a plusieurs origines possibles, de plus ou moins bonne qualité : Bourbon (île de la Réunion, Madagascar), Maghreb (Egypte, Tunisie, Maroc) et Chine. Ces origines différentes entraînent des variations de composition. Ainsi, l'HE originaire du Maghreb contient du 10-epi- γ -eudesmol que ne contiennent pas les 2 autres (3).

La différence entre l'origine Bourbon et Chine se fait par le rapport entre la quantité de citronnellol et de géraniol. Il est d'environ 2 dans l'origine Bourbon et de 5 dans l'origine Chine (3).

Comparons l'HE de Géranium du laboratoire A à la norme AFNOR de cette même HE.

	Laboratoire A	Norme AFNOR (44)
Dénomination de la plante	Géranium Bourbon <i>Pelargonium x asperum</i> Ehrhort ex Willdenow Geraniaceae	Géranium type Bourbon <i>Pelargonium x ssp</i> Geraniaceae
Partie de plante extraite	Feuilles et tiges	Parties herbacées, fraîches ou légèrement fanées
Densité à 20°C	0,892	0,885 – 0,897
Indice de réfraction	1,465	1,460 – 1,470
Pouvoir rotatoire	Non déterminé	-17° à -9°
Indice d'acide	Non renseigné	< 10

Tableau 2: Comparaison des données botaniques et physiques de l'HE de Géranium du laboratoire A par rapport à la norme AFNOR

Au niveau botanique, l'AFNOR englobe plusieurs espèces de *Pelargonium* ainsi que plusieurs origines géographiques (type Bourbon, chine, Afrique du Nord et Madagascar). Les seules données utilisées ici sont celles correspondant au type Bourbon.

Les données botaniques du laboratoire A correspondent à celles de la norme AFNOR. Pour ce qui est des analyses physiques, le laboratoire n'a pas effectué la mesure du pouvoir rotatoire et de l'indice d'acide. La densité et l'indice de réfraction correspondent quant à eux aux normes données par l'AFNOR.

	Laboratoire A (%)	Norme AFNOR (%) (44)
(Z)-oxyde de rose	1,62	0,3 – 1,1
(E)-oxyde de rose	0,74	0,1 – 0,5
menthone	0,23	n.d. - 2,0
Trans-oxyde de linalol		
isomenthone	2,68	5,0 – 10,0
linalol	1,22	8,0 – 11,0
β-caryophyllène	16,32	
guaïadi-6,9-ène		5,0 – 8,5
Formiate de citronnellyle	6,80	6,5 – 11,0
α-terpinéol	5,77	0,3 – 1,2
Formiate de géranyle		4,0 – 8,0
Citronnellol	22,48	18,0 – 26,0
Géraniol	8,05	12,0 – 20,0
Butyrate de géranyle	1,12	0,7 – 2,0
Tiglate de géranyle	1,96	0,7 – 2,0
Acétate de β-phényléthyle	1,05	0,4 – 1,0

Tableau 3: Comparaison entre la CPG de l'HE de Géranium du laboratoire A et la norme AFNOR

L'analyse par CPG de l'HE de Géranium du laboratoire A donne un résultat différent de ce que la norme requiert. Ces différences nous interrogent quant à l'authenticité de l'HE.

La différence peut venir d'une variation de l'origine géographique. La norme AFNOR propose plusieurs autres origines géographiques (Madagascar, Afrique du Nord, Chine) pour l'HE de Géranium (44). Aucune ne correspond à l'HE du laboratoire A.

Ces ajouts, corrections et autres modifications ne sont, excepté pour la cannelle, pas toxiques pour l'utilisateur mais une HE tient sa spécificité et son efficacité de son totum, et non de l'action isolée de chaque molécule.

Malgré tous les efforts effectués pour rendre la falsification invisible, elles sont encore pour la plupart détectables par des analyses plus ou moins complexes.

3 TECHNIQUES DE DÉTECTION DES FALSIFICATIONS

Les recherches de falsification sont effectuées par les laboratoires fabricants eux-mêmes pour vérifier la bonne qualité des HE utilisées comme matières premières, ou contrôler leur produit tout au long de la production dans un but de qualité. Mais elles peuvent également être sous-traitées à des centres d'analyses spécialisés.

Des recherches peuvent également être menées par des organismes extérieurs comme la DGCCRF¹⁷ dont le laboratoire d'analyse est situé à Marseille. Il est également possible à chacun de faire quelques petits tests simples pour détecter une éventuelle HE frauduleuse. Nous allons tout d'abord aborder les techniques nécessitant un matériel particulier ainsi qu'une qualification spéciale puis nous verrons les techniques pouvant être mises en place par chacun d'entre nous et notamment par les pharmaciens d'officine pour déceler les falsifications.

3.1 TECHNIQUES DE LABORATOIRE

Les analyses effectuées en laboratoire le sont selon les nomenclatures des Pharmacopées et/ou selon les normes AFNOR ou ISO, les référentiels qualités.

3.1.1 ODEUR ET SAVEUR

Le nez se situe tout au début de l'analyse qualité d'une HE. Son rôle est important car si il sent une quelconque anomalie dans l'odeur du produit qu'il analyse, le lot est rejeté (29). Des techniques plus poussées peuvent être mises en place, à la suite de ce rejet, pour savoir d'où provient l'anomalie d'odeur et éventuellement corriger une méthode de fabrication.

L'analyse se fait par comparaison de l'échantillon avec un échantillon conforme. Le nez peut révéler une odeur de bouilli, mettant en évidence un problème d'aération de l'HE après distillation ou un vieillissement insuffisant, une odeur de brûlé due à une distillation à trop forte température, une âpreté ou encore une acidité (3).

Les nez sont rares car les études sont assez longues et très sélectives. Ils sont un vrai investissement pour l'entreprise mais ils s'intègrent totalement dans une démarche de qualité.

¹⁷ Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes

La Pharmacopée Européenne VIII^e édition, quant à elle, propose la méthode suivante : « mélangez 3 gouttes d'huile essentielle avec 5mL d'alcool à 90 pour cent V/V R et agitez avec 10g de saccharose R pulvérisé. ». Cette technique permettant d'obtenir une saveur et une odeur semblable à celle de la plante dont l'HE est extraite. Ce procédé nécessite également un nez et un palais affûtés.

Cette évaluation n'est pas à négliger car la synthèse organique et la chimie analytique faisant sans cesse des progrès, les HE adultérées ont de plus en plus les caractéristiques physico-chimiques des HE pures entraînant des analyses physico-chimiques correctes alors que l'HE est falsifiée.

3.1.2 VISCOSITÉ – MÉTHODE AU TUBE CAPILLAIRE

Il n'existe pas de norme AFNOR détaillant la mesure de la viscosité mais une description de la technique (figure 18) est présente dans la Pharmacopée Européenne VIII^e édition.

Le test est effectué à l'aide d'un viscosimètre capillaire. La mesure correspond au temps nécessaire au niveau du liquide pour passer de l'index supérieur à l'index inférieur. Le résultat est précis au 1/5^e de seconde.

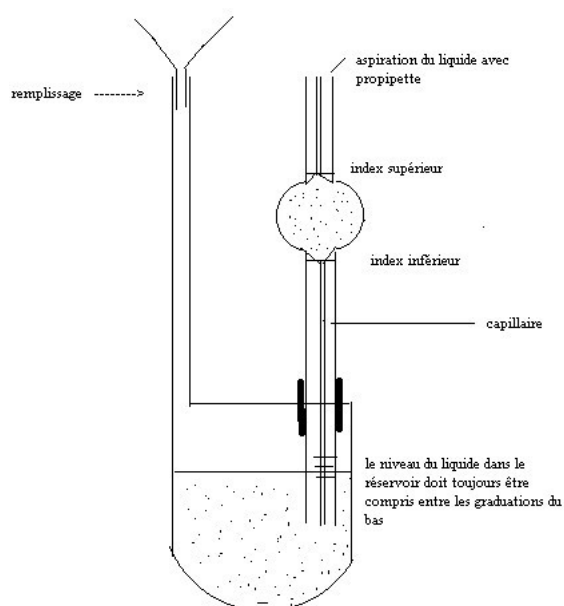


Figure 18: Viscosimètre d'Ostwald (79)

Cette méthode est peu utilisée, pourtant elle permet de détecter des coupages grossiers, notamment avec des huiles végétales sans surcoûts (3).

3.1.3 DENSITOMÉTRIE

La densité d'un mélange, comme une HE, est fonction de sa composition. Une modification de la composition de l'HE ou l'ajout d'autres composants entraîne une modification de la densité.

La densité peut être mesurée à l'aide d'un pycnomètre ou d'un densitomètre automatique (29).

Le densitomètre est composé d'un tube fin gradué et lesté (figure 19) au niveau de la partie inférieure élargie.

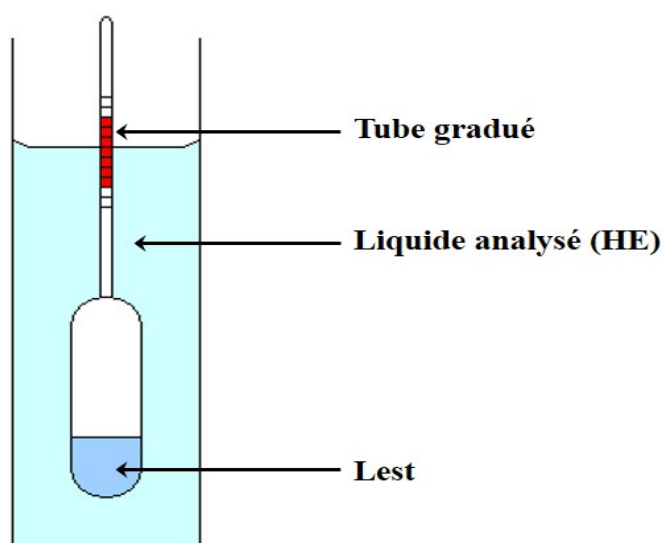


Figure 19: Schéma d'un densitomètre

Ce tube est plongé dans une éprouvette contenant le liquide à analyser. La densité étant dépendante de la température, il est important de mesurer précisément la température de l'HE étudiée à l'aide d'un thermomètre précis au 10° de degré Celsius. La densité est déterminée par lecture de la graduation au niveau du ménisque (45).

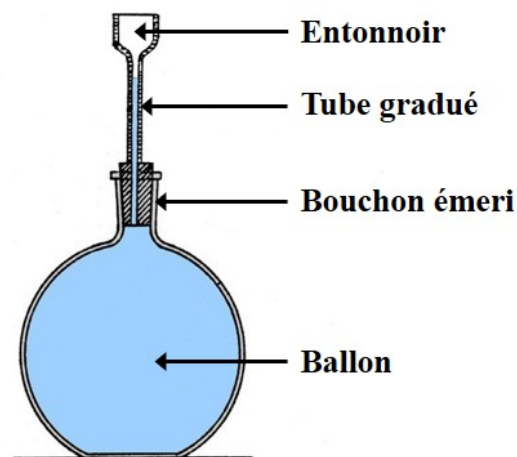


Figure 20: Schéma d'un pycnomètre

Le pycnomètre est, quant à lui, composé d'un ballon muni d'un tube capillaire gradué amovible (figure 20).

Dans un premier temps le pycnomètre est pesé à vide (P_0). Ensuite il est rempli d'eau purifiée jusqu'au trait de jauge et pesé (P_1). Enfin, il est séché et rempli de l'HE à analyser jusqu'au trait de jauge et pesé (P_2).

$$\text{Densité}_{20^{\circ}\text{C}} = (P_2 - P_0) / (P_1 - P_0)$$

Cette méthode est plus longue que celle du densitomètre. Il faut également bien faire attention à la température à laquelle sont effectuées les pesées. Elle doit être de 20°C à chaque mesure (45).

3.1.4 RÉSIDU D'ÉVAPORATION

Il correspond au pourcentage, en masse, d'HE restant après évaporation au bain-marie. Les HE sont très volatiles donc les résidus correspondent aux composées de masse moléculaire élevée ou dans le cas des essences aux composés minéraux ou organométalliques (45). La taille de la capsule utilisée, la quantité d'HE ainsi que la durée d'évaporation sont prédéfinies par la Pharmacopée Européenne VIII^e édition. La durée de l'essai varie selon le produit testé ; par exemple, pour l'essence de Bergamote, le chauffage doit durer 6 heures. Ainsi, nous obtiendrons un résidu d'évaporation compris entre 4,2 et 6,5% pour l'essence de Bergamote.

Si le résultat est inférieur à la norme, cela signifie que l'HE contient plus de produits volatils qu'elle ne devrait et vice versa si nous avons un résultat au dessus de la norme c'est que l'HE contient un excès de produit lourd comme par exemple des huiles végétales ou minérales.

3.1.5 POINT DE CONGÉLATION

Le point de congélation est basé sur l'analyse des variations de température, au cours de la solidification des HE, lors d'un refroidissement lent et progressif (29).

Pour effectuer la mesure, un refroidissement rapide permet, dans un premier temps, d'avoir une idée approximative du point de solidification. Puis à l'aide de l'appareil pour la détermination du point de congélation, la mesure précise est réalisée.

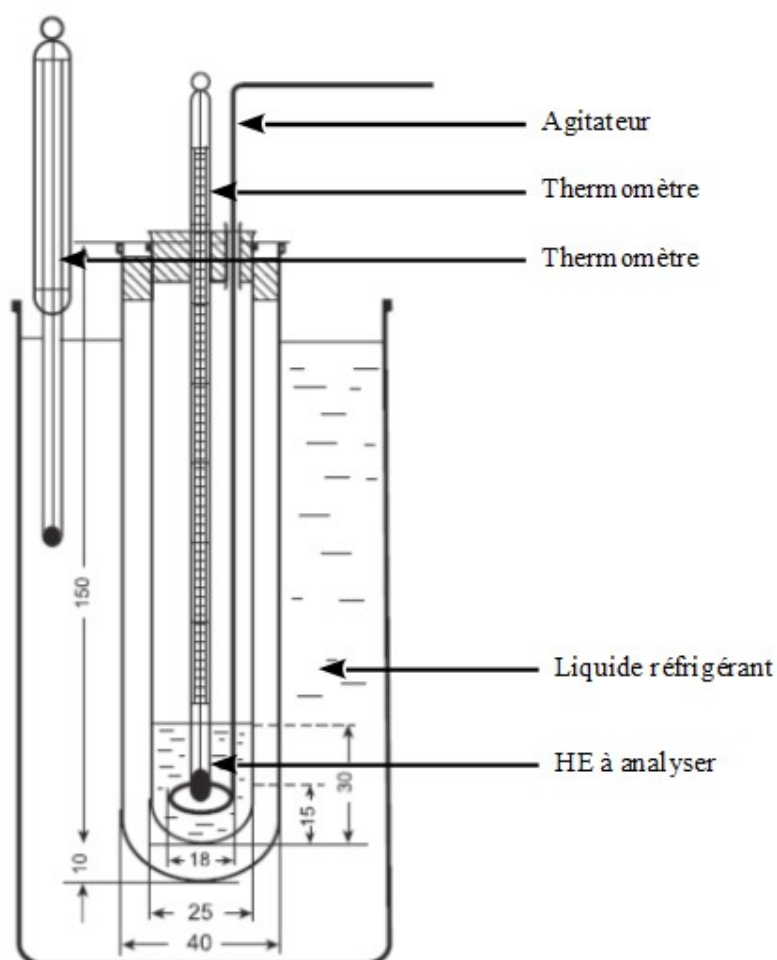


Figure 21: Appareil pour la détermination du point de solidification (50)

Le résultat est exprimé en degré Celsius, il met en évidence la présence de composés indésirables (3) qui sont identifiés par d'autres techniques (CPG ...)

3.1.6 POUVOIR ROTATOIRE

Les substances chirales possèdent la propriété de dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée. Cette propriété est caractérisée par le pouvoir rotatoire.

L'angle de déviation est exprimé en milliradians (mrad) et/ou en degrés ($^{\circ}$).

Afin d'effectuer toutes ces mesures, on utilise un polarimètre de précision supérieure ou égale à 0,5mrad ou 0,03 $^{\circ}$ (figure 22). Des tubes à double paroi permettent la circulation d'eau afin d'obtenir une température stable, le pouvoir rotatoire variant en fonction de la température. Celle-ci est contrôlée à l'aide d'un thermomètre gradué tous les 0,2 ou 0,1 $^{\circ}$ C (46).

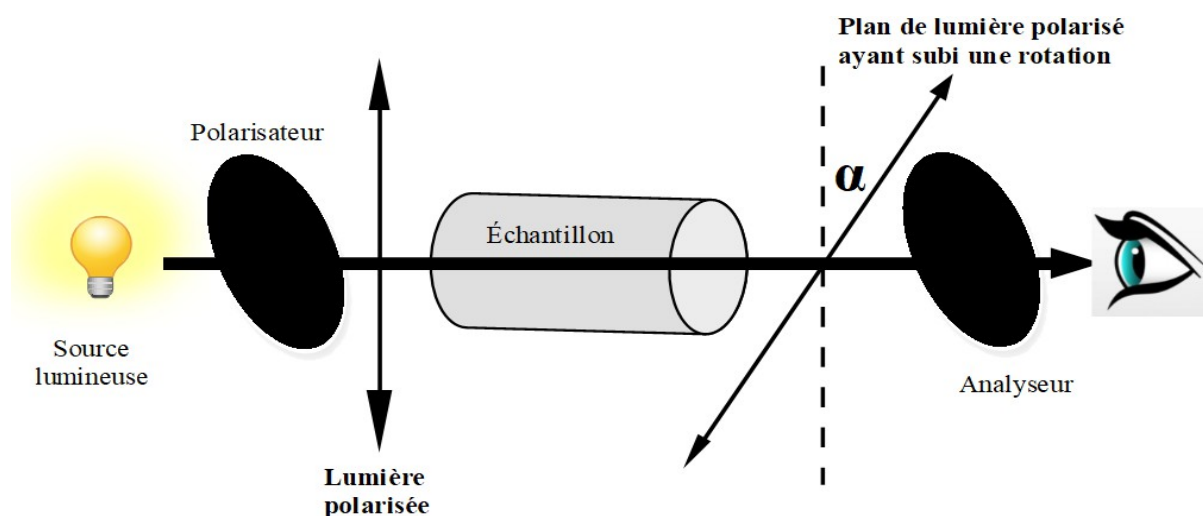


Figure 22: Schéma du fonctionnement d'un polarimètre

Si le pouvoir rotatoire de l'HE testée est différent des normes décrites, cela révèle une anomalie dans la composition de l'HE (3). D'autres analyses seront nécessaires pour déterminer les molécules incriminées.

3.1.7 INDICE DE RÉFRACTION

L'indice de réfraction est un nombre, sans dimension, caractérisant un milieu transparent ou translucide. Il correspond au rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction du rayon lumineux passant de l'air à l'HE (29).

Il est déterminé à 20°C +/- 0,5 dans les conditions de la Pharmacopée Européenne VIIIe édition.

L'appareil utilisé est un réfractomètre. Une lumière monochromatique à la longueur d'onde de la raie D du sodium est utilisée ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$).

La lumière émise traverse avec un angle connu la solution à étudier (figure 23). Le nouvel angle de réfraction obtenu est mesuré à l'aide d'une échelle graduée. Cette échelle est le seul élément visible pour l'observateur qui peut ainsi noter la valeur de sa mesure.

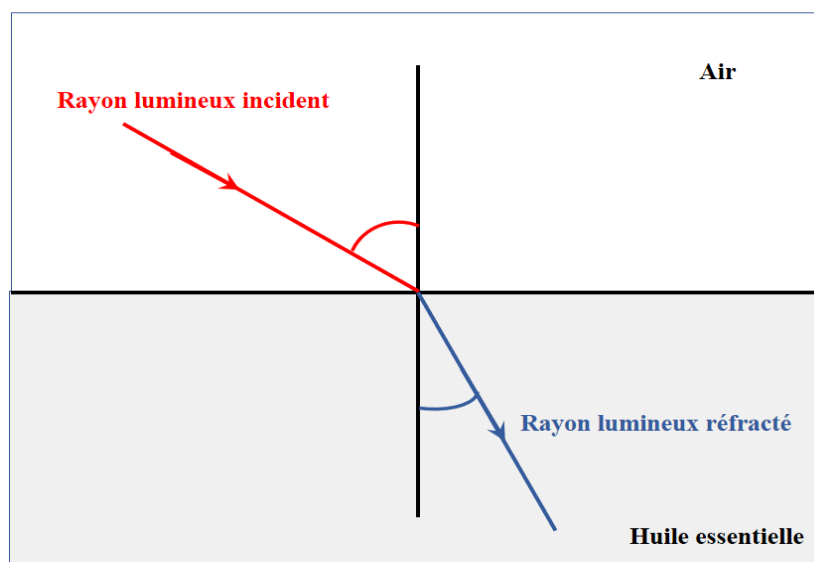


Figure 23: Schéma du principe de fonctionnement d'un réfractomètre

Dans la monographie des HE, la Pharmacopée donne les valeurs normales des indices de réfraction. Par exemple, pour l'HE de Térébenthine, elles sont comprises entre 1,465 et 1,475. Ce n'est pas une seule valeur fixe car la composition des HE peut légèrement varier d'une production à l'autre.

Cet indice permet de détecter l'addition de substances étrangères dans les HE, notamment les huiles grasses, mais aussi d'identifier l'origine géographique ainsi qu'une

distillation incomplète (3). Lors de la distillation on distingue 3 fractions ; la fraction de tête contenant les molécules aromatiques très volatiles, la fraction de cœur, et la fraction de queue contenant les molécules les plus lourdes et présente seulement si la distillation est effectuée sur une durée suffisante.

Par ailleurs, il ne peut pas servir à identifier une HE inconnue car plusieurs HE peuvent avoir le même indice de réfraction (45).

3.1.8 INDICE D'ACIDE

L'indice d'acide, I_A , est obtenu par un titrage acido-basique de l'HE en présence d'un indicateur coloré (47).

L'indice d'acide révèle la stabilité de l'HE et son degré d'oxydation et donc sa fraîcheur. Plus l'indice est élevé plus l'HE est dégradée. Cette dégradation est souvent due au temps, à l'oxydation à l'air ou encore aux UV (29).

3.1.9 INDICE DE PEROXYDE

L'indice de peroxyde, I_p , reflète une mauvaise conservation de l'HE. L'air et la température entraînent la formation de peroxydes de préférence au niveau de carbones tertiaires ou en α d'une double liaison (45).

Il est déterminé par un dosage d'oxydo-réduction, et est exprimé en milliéquivalents d'oxygène.

3.1.10 INDICE D'ESTER AVANT ET APRÈS ACÉTYLATION ET ÉVALUATION DES TENEURS EN ALCOOLS LIBRES ET EN ALCOOLS TOTAUX

L'indice d'ester est obtenu par titrage des acides libérés par l'hydrolyse des esters avant et après acétylation de l'HE (48).

Cette méthode n'est pas applicable à toutes les HE. Une quantité trop importante d'alcools tertiaires, comme le linalol, entraîne une acétylation incomplète alors que les

phénols, lactones, aldéhydes ou cétones énolisables s'acétylent en même temps que les alcools libres, faussant le résultat (29).

Comme pour l'indice d'acide, plus l'indice est faible, moins les esters sont hydrolysés donc plus l'HE est fraîche.

3.1.11 DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN EAU

La quantité d'eau présente dans l'HE est déterminée selon la méthode de Karl Fisher (49). Le principe repose sur l'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode en présence d'eau (29). Il faut, en amont, s'assurer de l'innocuité du réactif de Karl Fisher sur les constituants de l'HE, sinon il est nécessaire d'extraire l'eau avant de la doser (45).

Cette technique permet de mettre en évidence et de quantifier les coupages des HE par l'eau.

3.1.12 SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE

Cette technique est basée sur la capacité d'absorption des radiations infrarouges des différents constituants de l'HE.

La spectrométrie infrarouge est peu développée bien que peu coûteuse, très rapide et précise donc idéale pour les sites de production isolés ou situés dans des pays en voie de développement (3).

3.1.13 LES CHROMATOGRAPHIES

L'objectif de la chromatographie est d'entraîner l'HE à analyser, grâce à une **phase mobile** (liquide, gaz, fluide supercritique), sur une **phase stationnaire** (couche mince de silice, silice greffée, résines polymérisées). Chaque constituant de l'HE se déplace en fonction de son affinité avec les deux phases à une vitesse propre. Cette technique permet donc de séparer les constituants dans un but de quantification, de purification et d'identifier les constituants avec un ou des détecteurs adéquats. (3).

3.1.13.1 CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE

Dans cette méthode, la phase stationnaire est étalée sur une plaque. Après avoir déposé l'HE à analyser, la plaque est déposée dans une cuve contenant la phase mobile afin de permettre la migration des constituants sur la plaque, en fonction de leur affinité pour chacune des phases (50). La détection s'effectue ensuite souvent à l'aide d'un révélateur ou d'une lampe UV.

Cette technique est peu utilisée car elle est considérée désuète par rapport aux autres techniques plus récentes. Pourtant ce procédé est simple et peu coûteux et il permet de détecter facilement les adultérations grossières (3).

3.1.13.2 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La phase stationnaire est ici contenue dans une colonne et la phase mobile est un gaz vecteur, le plus souvent l'azote, qui traverse cette colonne.

Cette technique est applicable aux substances qui se volatilisent dans les conditions de températures utilisées, elle est donc adaptée aux HE (50).

Selon l'identification recherchée, plusieurs phases stationnaires sont utilisées : polaires, apolaires ou chirales (29).

Quelque soit la phase utilisée, il est nécessaire de coupler la colonne à un détecteur afin d'analyser les résultats de la séparation. Il existe plusieurs types de détecteur qui sont à adapter en fonction de la recherche effectuée.

Détection par ionisation de flamme

Dans la majorité des cas, des ions sont formés par la combustion des molécules organiques des HE dans une flamme alimentée par un mélange de dihydrogène et d'air (29). Ensuite, le détecteur génère un courant électrique entraînant une différence de potentiel due à la présence des ions. Le signal est proportionnel à la concentration en ions formés.

C'est donc une technique quantitative. Cette méthode ne permet pas d'identifier les constituants dont l'indice de rétention est inconnu (3), elle est insensible à la présence d'eau et globalement insensible aux molécules inorganiques (45).

Détection par spectrométrie de masse

Deux techniques sont possibles pour les composés facilement volatilisables et de faibles masse moléculaire :

→ L'ionisation par impact électronique :

Un filament est chauffé, il émet des électrons. Attirés par une anode, les électrons forment un faisceau. Ce faisceau d'électron entre en collision avec les molécules de l'HE présentes sous forme gazeuse. La collision entraîne un arrachement d'un électron des molécules formant l'ion moléculaire M^+ qui est expulsé vers l'analyseur (51).

Cette technique entraîne de nombreuses fragmentations et donc aboutit à un spectre de masse avec de nombreux pics. Elle est utile pour obtenir des renseignements structuraux.

→ L'ionisation chimique à pression réduite

C'est un mécanisme d'ionisation indirecte. Un gaz réactant (ammoniac, méthane) entre en collision avec le faisceau d'électrons. Les molécules à analyser ne réagissent pas avec le faisceau d'électron mais avec les ions moléculaires issus du gaz réactant (51).

Cette méthode est plus douce que la précédente et permet de déterminer la masse moléculaire des composés à analyser.

Cette technique permet l'identification des structures des constituants de l'HE. Elle est réalisée en routine pour quelques HE. Elle est très onéreuse (3).

Détection olfactive

Le détecteur est le nez humain. Cette méthode permet parfois d'identifier des traces d'impuretés que les appareils ne détectent pas (29).

Le nez est dans la majorité des cas associé à une détection physique classique (détecteur par ionisation de flamme ou spectrométrie de masse) (12).

Chromatographie chirale

Le but de l'analyse est de déterminer le rapport énantiomérique entre deux énantiomères pour déterminer l'origine naturelle d'une HE.

Exemple de l'HE de Lavandin, *Lavandula x intermedia*

L'HE de Lavandin contient un mélange de R-linalol et de S-linalol (figure 24). Contrairement à un mélange racémique de synthèse, ici, les deux énantiomères ne sont pas présents à quantité égale.

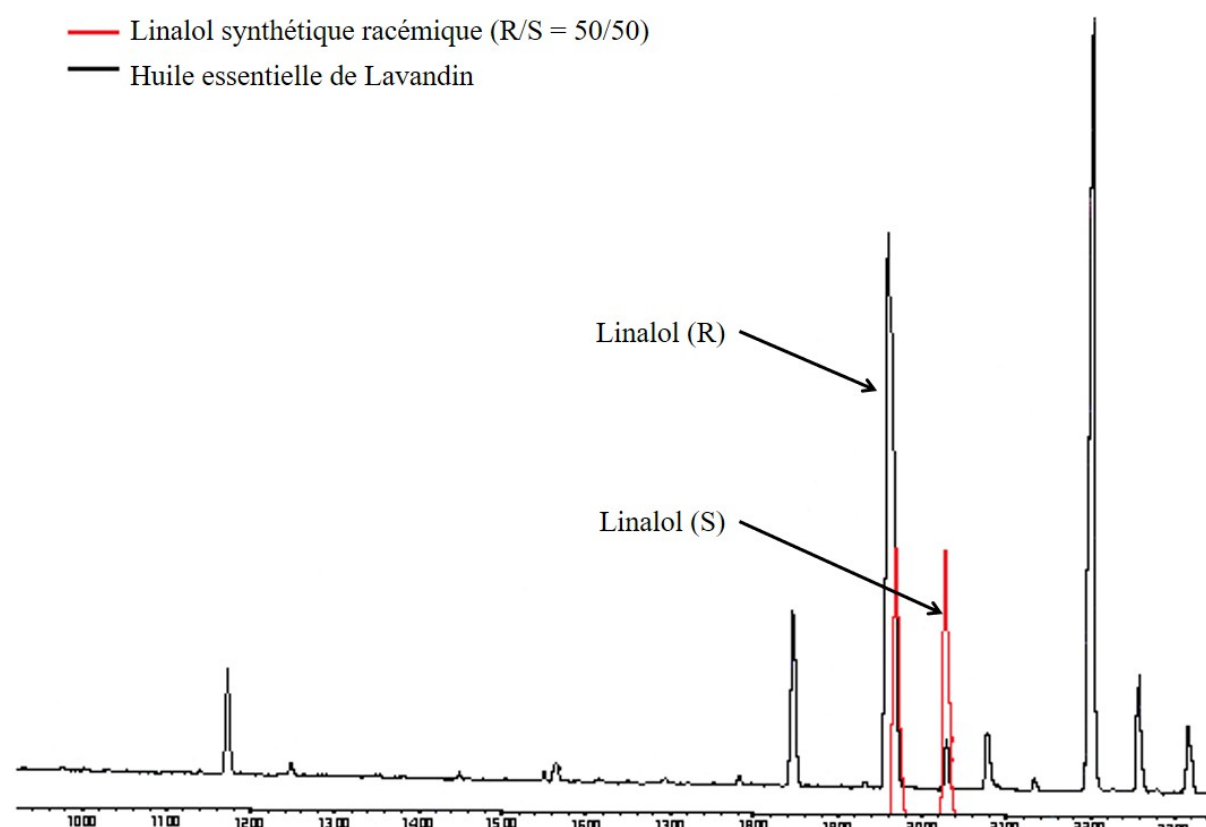


Figure 24: Chromatogramme d'une HE de lavandin obtenu sur colonne chirale (29)

Le R-linalol représente entre 94,5% et 97,2% alors que le S-linalol ne représente qu'entre 1,8% et 5,5% (29).

D'après ces données, l'analyse de l'échantillon de Lavandin (figure 24) nous conforte sur son origine naturelle.

Toutes ces techniques nécessitent soit un matériel spécifique soit du personnel qualifié soit les deux.

Le pharmacien d'officine ne peut pas mettre en place toutes ces méthodes, mais il peut malgré tout suspecter une falsification grossière en analysant les données du laboratoire ainsi qu'en effectuant des tests simples.

3.2 TECHNIQUES POUVANT ÊTRE MISES EN PLACE À L'OFFICINE

En premier, nous nous intéresserons à toutes les informations présentes sur l'étiquetage de l'HE puis nous analyserons l'HE elle-même.

3.2.1 VÉRIFICATION DE LA DÉNOMINATION DE L'HUILE ESSENTIELLE

L'origine exacte de la plante est importante comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.1 d'où l'utilité, lors de la réception de l'HE, de vérifier son nom français, son nom latin complet (famille, genre, espèce, sous-espèce, variété, cultivar, clone), le chémotype, le cas échéant, et son origine géographique.

Ensuite, il faut vérifier l'organe distillé, le mode d'extraction de l'HE ou de l'essence ainsi que l'absence de traitements ultérieurs à la distillation.

Puis le mode et le lieu de culture. Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.1.7 avec l'Immortelle, une plante cultivée dans deux pays différents peut donner deux HE différentes.

Enfin, on vérifie la date de préparation, pour éviter les HE trop anciennes, et la qualité du flaconnage.

Une fois l'origine de l'HE vérifiée, la qualité de l'HE peut également être certifiée par des labels.

3.2.2 LABELS

Il existe deux types de labels. Les labels dit officiels qui sont reconnus par les pouvoirs publics et contrôlés par des organismes indépendants et les labels non officiels qui dépendent d'organismes privés (association, entreprise, groupements de producteurs). Ceux-ci ne sont pas forcément contrôlés par des organismes indépendants et parfois le logo du label est apposé sur un produit sans démarche préalable, ni contrôle du laboratoire fabricant.

3.2.2.1 LABELS BIO

Agriculture biologique : AB

Le label AB s'est développé en France dans les années 50. Il défend : un système de gestion durable pour l'agriculture ; une grande variété de produits agricoles et alimentaires de qualité ; une source d'innovation pour l'agriculture dans une approche agro-écologique. Il défend donc le respect de la biodiversité ainsi que la préservation des ressources naturelles (52).

Seuls les produits à usage alimentaire sont certifiables par ce label, ce qui constitue une information sur la possibilité d'utiliser l'HE par voie orale. La liste des produits et extraits végétaux utilisables sans inconvénients pour la santé humaine est disponible dans le livre bleu du Conseil Européen (53).



Figure 25: Logo AB (à gauche) et communautaire (à droite) de l'Agriculture Biologique (55)

Lors de la culture, il est impossible de recourir aux OGM, aux pesticides ou engrais chimiques de synthèse. La récolte et la conservation des produits biologiques doivent être séparées dans le temps et dans l'espace (54). Il est nécessaire que le produit contienne au moins 95% d'ingrédients certifiés agriculture biologique pour pouvoir apposer le logo AB, qui est facultatif, ou le logo communautaire, qui lui est obligatoire (53)(figure 25). L'origine des matières premières doit apparaître en dessous du logo ainsi que le numéro de l'organisme certificateur (54).

Le label AB est encadré par le ministère de l'agriculture français et il respecte les directives de la commission européenne (55).

Le producteur doit notifier son activité à l'agence BIO, qui tient un annuaire des professionnels du bio, et passer un contrat avec un organisme certificateur « agréé » par l'INAO¹⁸ comme l'Ecocert, Qualité France ou encore Agrocert (54). Ces organismes contrôlent l'ensemble du système de production, de manière inopinée ou non, au moins une fois par an (56).

Des contrôles sont également effectués par la DGCCRF dans le cadre d'un contrôle de filière programmé ou à la suite d'une plainte (54).

En cas d'importation de produits d'un pays situé hors communauté européenne, les lots importés doivent être accompagnés d'un certificat d'inspection biologique (55).

Dans la communauté européenne, il existe d'autres labels biologiques. Ils peuvent être représentés par l'eurofeuille uniquement s'ils respectent les directives de la commission européenne, comme le label belge Certisys.

Nature & Progrès

La label Nature & Progrès est un projet associatif fondé en 1964, en France, pour faire connaître et progresser l'agriculture biologique (57).

Son cahier des charges et ses systèmes participatifs de garantie sont reconnus par l'IFOAM¹⁹, qui n'apporte pas de reconnaissance officielle (58). Les systèmes participatifs de garantie sont définis par IFOAM comme « *des systèmes d'assurance qualité orientés localement. Ils certifient les producteurs sur la base d'une participation active des acteurs concernés et sont construits sur une base de confiance, de réseaux et d'échanges de connaissances.* ». On perd donc ici la notion de certification par un tiers.

18 Institut National de l'Origine et de la qualité

19 International Federation of Organic Agriculture Movements



Figure 26: Logo Nature & Progrès (58)

Cette mention va plus loin dans l'aspect biologique, notamment en développant des fermes à taille humaine, en limitant l'utilisation de l'eau, en construisant des bâtiments écologiques, en utilisant des énergies renouvelables (57).

La mention est attribuée après contrôle de l'application du cahier des charges et après l'étude du dossier par la COMAC²⁰, commission interne au label.

L'association travaille actuellement pour la reconnaissance d'un système de contrôle interne participatif pour l'Europe (58).

Demeter

Le label Demeter est plus strict que le label AB. Une entreprise souhaitant prétendre au label Demeter doit déjà être certifiée AB. Ce label met en avant la biodynamie (59).



Figure 27: Logo du label DEMETER (59)

Le label tient au respect de la qualité des matières premières lors de leur transformation.

Les organismes de contrôle peuvent être internes ou externes comme par exemple Ecocert®. Les contrôles sont annuels et les organismes Demeter des différents pays se contrôlent entre eux pour garantir la certification.

²⁰ Commission Mixte d'Agrément et de Contrôle

Biocohérence

Ce label se veut plus strict que le label AB. L'acquisition du label AB étant un pré-requis. Il nécessite des fermes entièrement dédiées à l'agriculture biologique. Une déclaration de présence de structures polluantes à proximité de la ferme est également demandée (60).



Figure 28: Logo du label BioCohérence (80)

Chaque année les distributeurs du label doivent compléter un autodiagnostic sur les critères de Bio Cohérence (61).

Le syndicat des SIMPLES

Son but est d'élaborer des produits de haute qualité tout en respectant la vie, le monde végétal et l'utilisateur.

Il a élaboré un ensemble de conseils concernant la culture, la cueillette mais également la transformation des plantes et notamment les HE (30).



Figure 29: Logo du syndicat des simples (81)

Les contrôles sont internes au syndicat.

Tous ces labels défendent la culture biologique et respectueuse de l'environnement en mettant l'accent sur différents points.

Outre des labels concernant la culture, d'autres labels ont été créés pour mettre en valeur la qualité des HE.

3.2.2.2 AUTRES LABELS

Derrière ces labels, on retrouve très souvent un fabricant d'HE. Ils ont été créés dans les années 1980 lorsque la notion de chémotype n'était pas encore prise en compte (29).

HEBBD : Huile essentielle botaniquement et biochimiquement définie

Ce label a été créé par le fondateur de Phytosunarôm® (62). Il défend ;

- une dénomination exacte de l'espèce botanique de la plante
- une mention claire de l'organe producteur de la plante
- un contrôle et la mention de la spécificité biochimique
- une HE non diluée, non rectifiée, non déterpénée
- une extraction par distillation à la vapeur ou pression à froid
- un contrôle par chromatographie phase gazeuse et spectrométrie de masse



Figure 30: Logo du label HEBBD (82)

Actuellement, il est officiellement géré par l'INSA qui est une association de loi 1901. L'INSA est chargé de rechercher, contrôler et développer la qualité des HE, d'attribuer ce label aux entreprises respectant le cahier des charges (63).

Hormis la publication de la création de l'association au Journal Officiel, il n'y a aucune trace de cette association, ni du cahier des charges nécessaire à l'obtention du label.

Plusieurs laboratoires adhèrent au label HEBBD aujourd'hui.

HECT : HE chémotypée

Il s'agit d'une autolabellisation créée par le laboratoire Pranarôm®. Il met en évidence les différences de composition biochimique en fonction du biotope et par conséquent l'importance d'indiquer la spécificité biochimique des plantes utilisées (64).

Comme le label HEBBD, le cahier des charges n'est pas public.



Figure 31: Logo du label HECT (64)

HESD : HE Scientifiquement définie

Ce label est créé en 2006 par le laboratoire EONA[®]. Il assure :

- des HE 100% pures et naturelles. Elle garantit que l'HE n'a pas été modifiée ou transformée par l'ajout de produits de synthèse.
- une identification botanique exacte
- une identification de l'organe producteur
- des plantes chémotypées
- une origine géographique exacte
- un suivi des lots (numéro de lot et la date limite d'utilisation)
- Un packaging adapté à la conservation de l'HE: les flacons en verre brun ou bleu (65).

EOBBD Quality Assurance: Essential Oil Botanically et Biochemically Defined

Il a le même créateur que le label HEBBD, mais il est plus récent, il a été créé en 2000. Il reprend les mêmes bases que le label HEBBD et apporte des améliorations, notamment l'absence de pesticides, et il est garanti ISO 9002 (62). Cette certification qualité montre la volonté de transparence des laboratoires.



Figure 32: Logo du label EOBBD (62)

Les renseignements de l'étiquetage nous donnent déjà une idée du sérieux du fabricant de l'HE. Intéressons nous maintenant à l'HE en elle-même.

3.2.3 ANALYSE ORGANOLEPTIQUE

Un bon aromathérapeute sait reconnaître les principales HE à leur aspect, leur couleur et à leur odeur. Le pharmacien d'officine n'aura sûrement pas le même œil expert, mais pourra tout de même vérifier la couleur de l'HE analysée.

La majorité des HE sont incolores, jaunes pâles ou légèrement orangées mais parfois elles ont une couleur typique comme l'Immortelle, *Helichrysum italicum ssp italicum*, qui est jaune clair ou jaune verdâtre (8) ou encore l'essence de Citron, *Citrus limonum*, qui est jaune franc. La couleur peut mettre en évidence une falsification mais également l'oxydation ou l'ancienneté de l'HE (8).

Le pharmacien peut, ensuite, analyser l'aspect physique de l'HE. Est-elle mobile ? Visqueuse ? Solide ? Cristallisée ? Limpide ? Trouble ? (3) Par exemple, l'HE de Badiane, *Illicium verum*, est un liquide limpide (66) alors que l'HE de Rose peut-être solide à température ambiante, sa température de fusion étant d'environ 22°C.

Vient ensuite la composante olfactive. Cette analyse est variable en fonction de la sensibilité du nez du pharmacien.

3.2.4 TEST D'ÉVAPORATION

Le test d'évaporation permet de visualiser la présence d'**huiles grasses** et d'**HE résinifiées** dans l'HE testée.

Cette technique est très simple à mettre en place. Elle nécessite un papier filtre ou un papier buvard sur lequel on place une goutte de l'HE analysée. Si 24h après, une tache translucide ou grasse subsiste, l'HE est falsifiée (50).

3.2.5 RECHERCHE DE LA PRÉSENCE D'EAU

La Pharmacopée Européenne VIII^e édition met en évidence l'eau à l'aide du sulfure de carbone (50). Cette technique est très efficace car le sulfure de carbone n'étant pas soluble dans l'eau, on observe la formation de deux phases en cas de présence d'eau.

Le sulfure de carbone présente un réel inconvénient, il est extrêmement inflammable (67).

Une autre technique est applicable mais elle est moins fiable, c'est l'addition de chlorure de sodium à l'HE. Si celui-ci se dissout et qu'il y a une décantation c'est qu'il y a présence d'eau dans le milieu.

3.2.6 MISCIBILITÉ À L'ÉTHANOL

La détermination de la miscibilité à l'éthanol d'une HE ou d'une essence se fait par addition graduelle d'éthanol, d'un degré variable selon l'HE testée, à 20°C, à un volume défini d'HE (68). La solubilité varie selon la proticité et la polarité de l'HE. Ainsi, une HE riche en terpénoides et en molécules polaires est plus soluble dans l'éthanol (45).

L'ajout d'éthanol se fait jusqu'à l'apparition d'un trouble ou d'une opalescence (29).

Une HE, comme l'essence d'Oranger doux, peu oxygénée est moins polaire et donc moins soluble dans l'éthanol par rapport à une HE riche en composés oxygénés, comme l'HE de Clou de Girofle, à titre d'éthanol égal (3).

Cette analyse permet la détection de substances abaissant la polarité de l'HE, comme les produits gras.

3.2.7 ANALYSE DES DONNÉES APPORTÉES PAR LE LABORATOIRE

La majorité des laboratoires mettent aujourd'hui leurs analyses physico-chimiques à la disposition de leur client.

Le pharmacien d'officine peut donc également analyser ces données, sans perdre à l'esprit quelles proviennent du fabricant.

Comparons par exemple, le bulletin d'analyse de l'essence de Bergamote d'un laboratoire nommé laboratoire A aux normes édictées par la monographie de la Pharmacopée Française de 1991.

	<i>Laboratoire A</i>	<i>Pharmacopée Française</i>
<i>Dénomination française</i>	Bergamote zeste Italie	Bergamote zeste
<i>Dénomination latine</i>	<i>Citrus bergamia</i> Risso et Poiteau	<i>Citrus aurantium</i> L. ssp <i>bergamia</i> (Wight et Arnolt) Engler
<i>Densité</i>	0,875	0,876 à 0,884
<i>Indice de réfraction</i>	1,466	1,464 à 1,468
<i>Pouvoir rotatoire</i>	+ 30,5°	+ 16 à + 33°
<i>Beta-pinène (%)</i>	5,77	5 à 9,5
<i>Limonène (%)</i>	43,61	33 à 42
<i>Gamma-terpinène (%)</i>	7,92	6 à 10,5
<i>Linalol (%)</i>	8,05	7 à 15
<i>Acétate de linalyle (%)</i>	26,55	22 à 33
<i>Géranial (%)</i>	0,36	< 0,5
<i>Bergaptène (%)</i>	0,000	0,15 à 0,35

L'essence de Bergamote du laboratoire A contient un excédent de limonène par rapport à la monographie de la Pharmacopée Française. Cet excédent est-il dû à la variabilité de composition d'une fabrication à l'autre ou à une falsification, seul le fabricant le sait. L'écart de densité pourrait provenir de cette différence de concentration en limonène car la densité relative du limonène est de 0,841.

D'autre part, l'essence est privée de bergaptène, ce qui est autorisé mais ceci doit être précisé dans la dénomination de l'essence, ce qui n'est pas fait ici.

Enfin, le fabricant précise l'origine de la Bergamote, l'Italie, ce que ne précise pas la Pharmacopée Française. La grande majorité de la Bergamote provient d'Italie mais il existe des plantations en Côte d'Ivoire de nos jours (69).

Le pharmacien d'officine peut, à son niveau, contrôler la qualité des HE qu'il délivre même si son analyse n'égale jamais l'expertise d'un laboratoire spécialisé. Il ne faut pas oublier que, parfois, ce sont les analyses les plus simples qui permettent de mettre en évidence une falsification.

CONCLUSION

Il y a 50 ans, 300 HE différentes étaient commercialisées contre 150 HE de nos jours. Ceci est dû au désintéressement, de la part du grand public, pour les HE dans les années 60-70. Des scientifiques ont continué cependant leurs recherches sur les HE, notamment sur les chémotypes. Aujourd'hui, les patients montrent un regain d'intérêt comme le montre la croissance importante du marché. Mais qui dit marché fleurissant dit falsifications. Comme nous avons pu le voir, l'absence du totum entraîne une altération de la synergie des constituants naturels de l'HE, et par conséquent une modification des bénéfices thérapeutiques.

La fabrication d'une HE demande de nombreux corps de métiers ayant chacun un savoir faire. Les cueilleurs et les agriculteurs doivent reconnaître les plantes, connaître les périodes de culture et de récoltes optimales. Le distillateur doit savoir connaître le moment le plus opportun pour la distillation de la drogue (fraîche, sèche), la quantité de drogue à insérer dans l'alambic, la durée de distillation ainsi que la température. Ensuite, un bon stockage et une bonne conservation des HE sont nécessaires pour conserver la qualité de l'HE.

L'identification du fraudeur est quasiment impossible à cause des nombreux acteurs dans la fabrication d'une HE et des nombreuses ventes successives. De plus, les 2/3 (1) des ventes, en valeurs, d'HE s'effectuent aujourd'hui dans des mélanges complexes rendant les falsifications très difficiles à détecter.

Le consommateur n'a pas toujours la notion de qualité de l'HE. De plus en plus d'HE sont vendues sur internet, elles sont souvent de mauvaise qualité et aucun conseil ne peut être obtenu par ce biais, ceci pouvant entraîner des mésusages. Pourtant, en vérifiant les informations indiquées sur l'emballage ainsi qu'en demandant les analyses physico-chimiques au laboratoire, il peut se faire une idée de la qualité de l'HE.

Le mieux est de s'adresser à des magasins dans lesquels sont présentes des personnes formées à la bonne utilisation des HE, permettant ainsi d'avoir accès à des HE de qualité et à des conseils appropriés (précautions d'emploi, mode d'utilisation, espèce et chémotype adaptés).

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AFNOR	Association Française de NORmalisation
CMR	Cancérigène Mutagène Reprotoxique
CNPMAI	Conservatoire National des Plantes à parfum, Médicinales et Aromatiques
COMAC	Commission Mixte d'Agrément et de Contrôle
CRIEPPAM	Centre Régionalisé Interprofessionnel d'Expérimentation en Plantes à Parfum Aromatiques et Médicinales
DEGME	2-(2-méthoxy-éthoxy)éthanol
DGCCRF	Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes
EOBBD	Essential Oil Botanically and Biochemically Defined
HE	Huile Essentielle
HEBBD	Huile Essentielle Botanique et Biochimiquement Définie
HECT	Huile Essentielle ChémoTypée
HESD	Huile Essentielle Scientifiquement Définie
IFOAM	International Federation of Organic Agriculture Movements
INAO	Institut National de l'Origine et de la qualité
INSA	Institut de Normalisation Scientifique d'Aromatologie
ISO	Organisation Internationale de Normalisation
ITEIPMAI	Institut Technique InterProfessionnel des plantes à parfum, Médicinales et Aromatiques
PPAM	Plantes à Parfum Aromatiques et Médicinales
ppb	« part per billion » partie par milliard
REACH	Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals
SCCS	Scientific Committee on Consumer Safety

BIBLIOGRAPHIE

1. FranceAgriMer. Les études de FranceAgriMer - Le marché de l'aromathérapie en pharmacie. 2018.
2. Le Marche des Huiles Essentielles; Consulté le 2 avr 2018. Disponible sur: <https://www.businesscoot.com>
3. Franchomme P. La science des huiles essentielles médicinales. Editions Guy Trédaniel. Paris; 2015.
4. REACH B. Les substances : définitions, utilisations, et exemptions. Service National d'Assistance Réglementaire; 2008.
5. Le petit Larousse illustré: en couleurs ; 87000 articles, 3800 illustrations, 289 cartes, 80 planches visuelles. Editions Larousse. Paris; 2000.
6. AFNOR. Norme NF EN ISO 9235 - Matières premières aromatiques d'origine naturelle - Vocabulaire. 2014.
7. Cieur C, Carillon A. La plante médicinale - notion de totum - Simepi. Société Int Médecine Endobiogénique Physiol Intégr 24 mars 2012. Consulté le 14 déc 2017; Disponible sur: <https://www.simepi.info/>
8. Faucon M, Lobstein A. Traité d'aromathérapie scientifique et médicale: fondements & aide à la prescription. Editions Sang de la terre. Paris; 2015.
9. Commission Européenne - Communiqué de presse - Les activités de la Cour de justice et du tribunal de première instance des Communautés européennes semaines du 13 au 17 juillet et du 20 au 24 juillet 1998. Consulté le 5 mars 2018. Disponible sur: <http://europa.eu/>
10. AFNOR. Norme NF T75 - 210 - Huile essentielle de menthe poivrée, France, Italie, royaume-uni et états-unis. 2008.
11. AFNOR. Norme NF T75 - 215 - Huile essentielle de bergamote [*Citrus aurantium* L. subsp. *bergamia* (Wight et Arnott) Engler], type Italie. 2009.
12. Bonnafoous C. Traité scientifique aromathérapie: aromatalogie & aromachologie. Editions Dangles. Escalquens; 2013.
13. Millet F. Le grand guide des huiles essentielles. Edition Marabout. Paris; 2015.
14. AFNOR. Norme NF ISO 3140 - Huile essentielle d'orange douce (*Citrus sinensis* (Linnaeus) Obsbeck) obtenue par des procédés mécaniques.
15. Gestion des ressources génétiques. Conservatoire National des Plantes. Consulté le 10 janv 2018. Disponible sur: <https://www.cnpmai.net/fr>
16. AFNOR. Norme ISO 3517 - Huile essentielle de néroli bigaradier (Huile essentielle de fleurs d'oranger bigaradier). 2012.

17. Ranasinghe P. Medicinal properties of 'true' cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*): a systematic review. BMC Complement Altern Med. Déc 2013; 13(1)
18. Unlu M, Ergene E, Unlu GV, Zeytinoglu HS, Vural N. Composition, antimicrobial activity and in vitro cytotoxicity of essential oil from *Cinnamomum zeylanicum* Blume (Lauraceae). Food Chem Toxicol. 1 nov 2010;48(11):3274-80.
19. AFNOR. Norme NF ISO 3524 - Huile essentielle de cannelle de Ceylan (feuilles). 2004.
20. Fichi G, Flamini G, Zaralli LJ, Perrucci S. Efficacy of an essential oil of *Cinnamomum zeylanicum* against *Psoroptes cuniculi*. Phytomedicine. 19 févr 2007;14(2):227-31.
21. Granger R. *Thymus vulgaris* spontané de France: Races chimiques et chémotaxonomie. Phytochem Oxf. juill 1973;12(7):1683-91.
22. CNPMAI. Précisions sur la nomenclature de l'Immortelle d'Italie. Conservatoire National des Plantes. 2015. Consulté le 10 janv 2018. Disponible sur: <https://www.cnpmai.net/fr>
23. Degrelle M. Les hélichryses (ou immortelles) en aromathérapie : zoom sur l'Hélichryse italienne corse [Theses]. Université de Nancy; 2015.
24. Portail de la filière Plantes à Parfum, Aromatiques et Médicinales (PPAM) - Portail officiel de la filière PPAM. Consulté le 10 janv 2018. Disponible sur: <http://filiereppam.com/>
25. ITEIPMAI. Nos Missions. Consulté le 10 janv 2018. Disponible sur: <http://www.iteipmai.fr/>
26. CNPMAI. Présentation – CNPMAI. Consulté le 10 janvier 2018. Conservatoire National des Plantes. Disponible sur: <https://www.cnpmai.net/fr/>
27. Figueredo G. Etude chimique et statistique de la composition d'huiles essentielles d'origans (Lamiaceae) cultivés issus de graines d'origine méditerranéenne [Internet]. Thèse université - Spécialité chimie organique; 2007. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00717749/document>
28. CRIEPPAM. Lavande-Itinéraire technique. Consulté le 15 janv 2018. Disponible sur: <http://www.crieppam.fr/>
29. Fernandez X, Chémat F. La chimie des huiles essentielles : tradition et innovation. Edition Vuilbert. Paris; 2012.
30. Cahier des charges - S.I.M.P.L.E.S. Syndicat Inter Massifs pour la Production et L'Economie des Simples; 2017.
31. Lucchesi M-E. Solvent Free Microwave Extraction Conception and application to the extraction of essential oils [Theses]. Université de la Réunion; 2005.
32. Bousbia N. Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires [Theses]. [Université d'Avignon]; 2011.

33. AFSSAPS. Recommandations relatives aux critères de qualité des huiles essentielles. 2008 mai.
34. Pubchem. Dipentene. Consulté le 26 janv 2018. Disponible sur: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
35. Baudoux D, Blanchard J-M, Malotau A-F. Les cahiers pratiques d'aromathérapie selon l'école française. Vol. 4. Luxembourg; Bruxelles: Édition Inspir ; Éditions Amyris; 2006.
36. Burfield T. The Adulteration of Essential Oils. 2003. Consulté le 30 nov 2016. Disponible sur: <http://www.users.globalnet.co.uk/~nodice/new/magazine/october/october.htm>
37. AFNOR. Norme NF ISO 3761 - Huile essentielle de bois de rose, type Brésil. 2006.
38. AFNOR. Norme NF EN ISO 280 T75-112 - Huiles essentielles -- Détermination de l'indice de réfraction. 1999.
39. SCCS. OPINION on Fragrance allergens in cosmetic products. 2012 juin.
40. BOUST C. Fiche solvants - Les éthers de glycol - ED4222. Département Expertise et Conseil Technique, INRS; 2011.
41. Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie. Produits chimiques : tour d'horizon des nouveaux pictogrammes de danger. 2013 juin.
42. ANSES. Extrait de l'annexe VII du règlement (CE) n° 1272/2008 - Tableau de conversion entre la classification établie selon la directive 67/548/CEE, d'une part, et la classification établie selon le présent règlement, d'autre part. 2008.
43. Heuberger E, Hongratanaworakit T, Böhm C, Weber R, Buchbauer G. Effects of Chiral Fragrances on Human Autonomic Nervous System Parameters and Self-evaluation. Chem Senses. 1 avr 2001;26(3):281-92.
44. AFNOR. Norme NF ISO 4731 - Huile essentielle de géranium. 2013.
45. Kaloustian J, Hadji-Minaglou F, Vanelle P. La connaissance des huiles essentielles: qualilogie et aromathérapie entre science et tradition pour une application médicale raisonnée. Editions Springer Verlag. 2012.
46. AFNOR. Norme NF ISO 592 - Huiles essentielles -- Détermination du pouvoir rotatoire. 1999.
47. AFNOR. Norme NF ISO 1242 - Huiles essentielles -- Détermination de l'indice d'acide. 1999.
48. AFNOR. Norme NF ISO 1241 - Huiles essentielles -- Détermination de l'indice d'ester, avant et après acétylation, et évaluation de la teneur en alcools libres et en alcools totaux. 1996.
49. AFNOR. Norme NF ISO 11021 - Huiles essentielles -- Détermination de la teneur en eau -- Méthode de Karl Fischer.

50. Direction de la qualité du médicament. Pharmacopée européenne 8.0. Direction européenne de la Qualité du Médicament & soins de santé; 2013.
51. Menet M-C. Principes de la spectrométrie de masse. Rev Francoph Lab. 2011;2011(437):41-53.
52. Institut National de l'Origine et de la qualité. L'Agriculture Biologique : La qualité liée à un mode de production respectueux de l'environnement et du bien-être animal. 2016.
53. ECOCERT. Guide pratique étiquetage : Comment étiqueter une denrée alimentaire contenant des ingrédients biologiques. 2012.
54. DGCCRF. Les fiches pratiques - Agriculture biologique : Obligations des opérateurs bio. 2016.
55. INAO. Institut National de l'origine et de la qualité - INAO. Consulté le 12 mars 2018. Disponible sur: www.inao.gouv.fr
56. ECOCERT. Ecocert France - Organisme de contrôle et de certification. Consulté le 12 mars 2018. Disponible sur: <http://www.ecocert.fr/>
57. Nature & Progrès. Charte de la Fédération Nature & Progrès. 2013.
58. Nature & Progrès. Un demi-siècle d'initiative pour un avenir en bio. Consulté le 12 mars 2018. Disponible sur: <http://www.natureetprogres.org/>
59. Demeter France. Certification de l'agriculture biodynamique. Consulté le 12 mars 2018. Disponible sur: <http://www.demeter.fr/>
60. Biocohérence. Charte Bio Cohérence.
61. Biocohérence. Cahier des charges Bio Cohérence.
62. Mailhebiau P. Identification d'une Huile Essentielle et contrôle de sa qualité. Consulté le 5 mars 2018. Disponible sur: <http://aromanet.com/>
63. Direction de l'information légale et administrative. Les annonces du JO Associations. 1997. Consulté le 5 mars 2018. Disponible sur: <http://www.journal-officiel.gouv.fr/association/>
64. Pranarôm. Pranarôm I Les huiles essentielles. Consulté le 26 avr 2018. Disponible sur: <https://www.pranarom.com/>
65. EONA. Tout savoir sur les huiles essentielles. 2015. Consulté le 26 avr 2018. Disponible sur: <https://www.eona-lab.com>
66. Direction de la qualité du médicament. Pharmacopée européenne 6.4. Direction européenne de la Qualité du Médicament & soins de santé; 2008.
67. INRS. Fiche toxicologique n°12 - Disulfure de carbone. 2013.
68. AFNOR. Norme NF ISO 875 - Huiles essentielles -- Évaluation de la miscibilité à l'éthanol. 1999.

69. Mazza G. Étude sur la composition aromatique de l'huile essentielle de bergamote (*Citrus aurantium* subsp. *bergamia* risso et poiteau engler) par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse. J Chromatogr A. 1 janv 1986; Disponible sur: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967301869545>
70. Safayhi H, Sabieraj J, Sailer E-R, Ammon H. Chamazulene: An Antioxidant-Type Inhibitor of Leukotriene B₄ Formation. Planta Med. Oct 1994; 60(5):410-413. Consulté le 19 févr 2018. Disponible sur: <http://www.thieme-connect.de/DOI/DOI?10.1055/s-2006-959520>
71. Bruneton J, Poupon E. Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. Edition Lavoisier. 2016.
72. Le moniteur des pharmacies - Les huiles essentielles. 21 nov 2015;Cahier 2.
73. Groupe l'Occitane. Immortelle de Corse - Rapport filière. 2016 sept.
74. Futura. De la graine à l'huile essentielle. Consulté le 23 janv 2018. Disponible sur: <https://www.futura-sciences.com/>
75. Gomez G. Transesterification ou alcoolyse. Académie de Montpellier - Sciences Physiques et Chimiques. Consulté le 1 févr 2018. Disponible sur: <http://sciences-physiques.ac-montpellier.fr/>
76. Pubchem. Benzyl Benzoate. Pubchem : open chemistry database. 2005. Consulté le 1 févr 2018. Disponible sur: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
77. Pubchem. Nerol. Consulté le 4 avr 2018. Disponible sur: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
78. Pubchem. Geraniol. Consulté le 4 avr 2018. Disponible sur: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
79. Etude d'une huile. Consulté le 11 avr 2018. Disponible sur: <http://eduscol.education.fr/rnchimie/phys/rheo/tp/viscosimetrie.htm>
80. Association de producteurs et magasins BIO – Biocoherence. Consulté le 26 avr 2018. Disponible sur: <http://www.biocoherence.fr/>
81. Syndicat des Simples, producteurs-cueilleurs de plantes médicinales aromatiques, alimentaires, cosmétiques et tinctoriales. Consulté le 26 avr 2018. Disponible sur: <http://www.syndicat-simples.org/fr/>
82. Phytosun [Internet]. Phytosun Belgique. Consulté le 18 avr 2018. Disponible sur: <http://www.phytosun.be>

RÉSUMÉ

Dans une ère où l'aromathérapie connaît un nouvel essor, cette thèse a pour but d'explorer les différentes manières de falsifier les huiles essentielles utilisées en thérapeutique courante.

Elle expose dans un premier temps la définition d'une huile essentielle ainsi que l'importance d'une identification précise de la plante utilisée et d'une bonne connaissance des techniques d'extraction pour obtenir une huile essentielle de qualité.

Elle montre, dans un second temps, les différents types de falsification publiquement connues de nos jours ainsi que la façon dont elles peuvent être associées.

Dans une dernière partie, elle aborde les techniques pouvant être mises en place afin de détecter ces falsifications que ce soit dans un laboratoire d'analyse ou dans une officine.

Ainsi, des analyses simples et à la portée de tous peuvent parfois mettre en évidence une falsification.

MOTS CLÉS

huiles essentielles – aromathérapie – falsifications – adulation – composition chimique – qualité

SERMENT DE GALIEN

~~~~~

Je jure, en présence des maîtres de la faculté et de mes condisciples :

D'honorer ceux qui m'ont instruit dans les préceptes de mon art et de leur témoigner ma reconnaissance en restant fidèle à leur enseignement.

D'exercer, dans l'intérêt de la santé publique, ma profession avec conscience et de respecter non seulement la législation en vigueur, mais aussi les règles de l'honneur, de la probité et du désintéressement.

De ne jamais oublier ma responsabilité, mes devoirs envers le malade et sa dignité humaine, de respecter le secret professionnel.

En aucun cas, je ne consentirai à utiliser mes connaissances et mon état pour corrompre les mœurs et favoriser des actes criminels.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque.

## **RÉSUMÉ**

Dans une ère où l'aromathérapie connaît un nouvel essor, cette thèse a pour but d'explorer les différentes manières de falsifier les huiles essentielles utilisées en thérapeutique courante.

Elle expose dans un premier temps la définition d'une huile essentielle ainsi que l'importance d'une identification précise de la plante utilisée et d'une bonne connaissance des techniques d'extraction pour obtenir une huile essentielle de qualité.

Elle montre, dans un second temps, les différents types de falsification publiquement connues de nos jours ainsi que la façon dont elles peuvent être associées.

Dans une dernière partie, elle aborde les techniques pouvant être mises en place afin de détecter ces falsifications que ce soit dans un laboratoire d'analyse ou dans une officine.

Ainsi, des analyses simples et à la portée de tous peuvent parfois mettre en évidence une falsification.

## **MOTS CLÉS**

huiles essentielles – aromathérapie – falsifications – adultération – composition chimique – qualité